Über Isokampfan.

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung der Doktorwürde

der

Hohen philosophischen Fakultät

der

Friedrich-Alexanders-Universität Erlangen

vorgelegt von

Peter Lipp,

Diplom-Ingenieur aus München.

Tag der mündlichen Prüfung: 20. Juli 1910.

München 1910

Kgl. Hof- und Universitäts-Buchdruckerei Dr. C. Wolf & Sohn.

18

Über Isokampfan.

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung der Doktorwürde

der

Hohen philosophischen Fakultät

der

Friedrich-Alexanders-Universität Erlangen

vorgelegt von

Peter Lipp,

Diplom-Ingenieur aus München.

Tag der mündlichen Prüfung: 20. Juli 1910.

München 1910

Kgl. Hof- und Universitäts-Buchdruckerei Dr. C. Wolf & Sohn.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41543502_0089

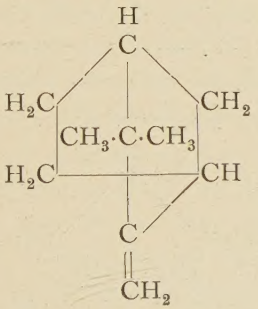
Vorliegende Arbeit entstand im organisch-chemischen Laboratorium der Kgl. Technischen Hochschule zu München auf Veranlassung und unter der Leitung meines Vaters, Herrn Professor Dr. A. Lipp.

Herrn Professor Dr. G. Rohde schulde ich für sein freundliches Interesse bei der Ausführung meiner Untersuchung, sowie für manche wertvolle Anregung aufrichtigen Dank.

Die bei den Literaturangaben benützten Abkürzungen sind dieselben wie in Beilsteins Handbuch der organischen Chemie.

Schmelz- und Siedepunkte sind, wenn nicht eigens vermerkt, unkorrigiert.

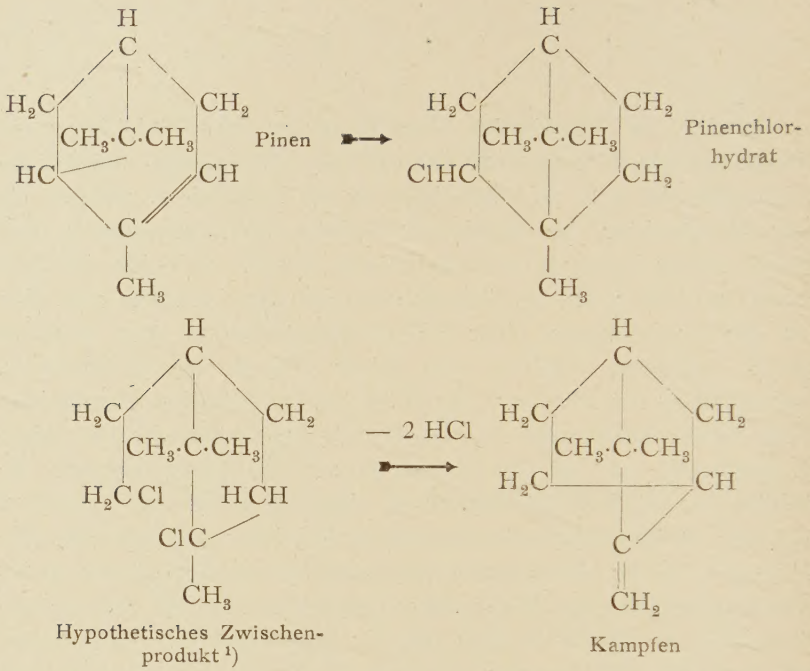
Um in die Konstitution eines Moleküls einen Einblick zu gewinnen wendet der Chemiker vorzugsweise Oxydations- und Reduktionsreaktionen an. So verdanken wir die Kenntnisse, welche wir über die Struktur des Kampfens besitzen, fast ausnahmslos dem Abbau seines Moleküls auf oxydativem Wege. Seit den Arbeiten Berthelots[1]) über die Gewinnung von Kampfen begnügte man sich mit der Ausarbeitung neuer Darstellungsmethoden, dem Studium seiner einfachsten Derivate und seiner Überführung in Kampfer. Erst nachdem von Wallach[2]) und Brühl[3]) auf physikalisch-chemischem Wege das Vorhandensein einer Doppelbindung festgestellt war, zeigte G. Wagner[4]), daß bei der Oxydation mit Kaliumpermanganat tatsächlich ein Glykol entsteht. Das eingehende Studium desselben und der übrigen Oxydationsprodukte und ihrer gegenseitigen Beziehungen, ferner die Tatsache, daß Kampfen bei der Oxydation mit Permanganat ganz andere Oxydationsprodukte liefert als das Borneol, führte Wagner schließlich dazu mit der damals üblichen Anschauung, daß Kampfen und Kampfer demselben Typus angehören, zu brechen und folgende Formel für das Kampfen aufzustellen[5]):



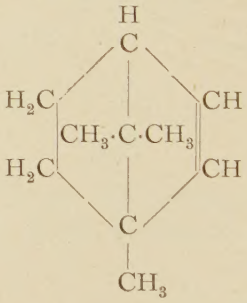
Die Bildung des Kampfens aus dem Pinen bezw. Pinenchlorhydrat sucht man jetzt demgemäß durch dieses Schema zu veranschaulichen[6]):

---

[1]) C. r. 47 S. 266 (1858).
[2]) A. 245 S. 210 (1888).
[3]) B. 25 S. 160 (1892).
[4]) B. 23 S. 2309 (1890).
[5]) Ж 31 S. 680 (1899).
[6]) Semmler: Die ätherischen Öle. Bd. II S. 61.



Die obige Kampfenformel wurde bald nach ihrer Aufstellung durch wichtige Arbeiten gestützt. Unabhängig von einander entdeckten einerseits Wagner und Brykner[2]), andererseits Tschugajew[3]) ein neues Terpen, das Bornylen, das mit Sicherheit die früher[4]) dem Kampfen zuerkannte Konstitution besitzt:



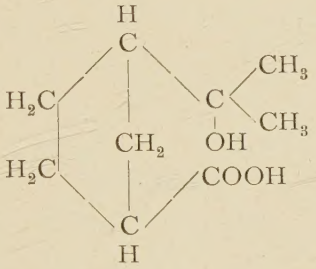
[1]) Das Auftreten desselben bei Anwesenheit Salzsäure abspaltender Mittel ist freilich nicht recht verständlich.

[2]) B. 33 S. 2121 (1900).

[3]) Ж 32 S. 360 u. 653.

[4]) A. 310 S. 112 (1899) — B. 26 S. 3056 (1893).

Ferner zeigte Manasse[1]), daß man aus Kampferchinon ein Glykol gewinnen kann, das ganz andere Eigenschaften besitzt wie das Kampfenglykol. Auch Moycho und Zienkowski[2]) konnten manchen Beweis für die Richtigkeit der Wagnerschen Anschauungen beibringen. In neuester Zeit endlich erschien eine in dieser Hinsicht wichtige Arbeit von Semmler[3]), dem es gelang durch Abbau des Kampfens nach der Ozonmethode von Harries die δ-Oxykampfenilonsäure[4]) zu isolieren. Diese Tatsache gewann noch an Bedeutung, als kurz darauf G. Komppa die Konstitution der Säure durch die Synthese festlegte[5]).



Aber trotz alledem darf Wagners Kampfenformel noch nicht als endgültig bewiesen angesehen werden. Die Einwände richten sich aber weniger gegen die Formel selbst; man hat vielmehr, was eigentlich viel schlimmer ist, Zweifel gehegt, ob die Verbindung, der man diese Formel zuschreibt, ein einheitlicher Körper ist.

Schon Riban[6]) hielt das Kampfen aus Bornylchlorid für verschieden von dem aus Pinenchlorhydrat hergestellten, bis Wallach die Identität der beiden Verbindungen erwies[7]). In neuerer Zeit aber wurde von Moycho und Zienkowski aus Gründen, die später erörtert werden sollen, die Behauptung aufgestellt, daß das „Kampfen aus Isoborneol" aus drei Strukturisomeren bestehe[8]):

---

[1]) B. 35 S. 3823 (1902).

[2]) A. 340 S. 17 (1905).

[3]) B. 42 S. 246 (1909).

[4]) Das Lakton dieser Säure haben übrigens schon Moycho und Zienkowski (l. c.) in Händen gehabt, was Semmler entgangen zu sein scheint.

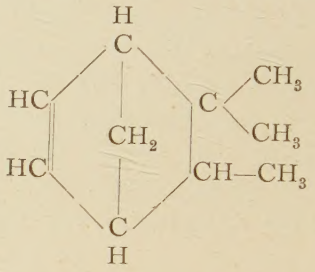
[5]) B. 42 S. 898 (1909).

[6]) A. ch. [5] 6 S. 353 (1875).

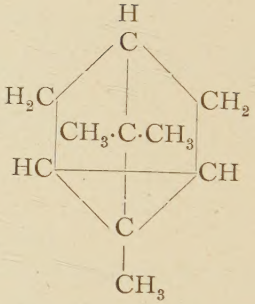
[7]) A. 230 S. 233 (1885).

[8]) l. c.

1. dem semizyklischen Kampfen von oben stehender Konstitution;
2. einem ringungesättigten Kampfen, genannt „Isokampfen“:



3. dem Trizyklen:



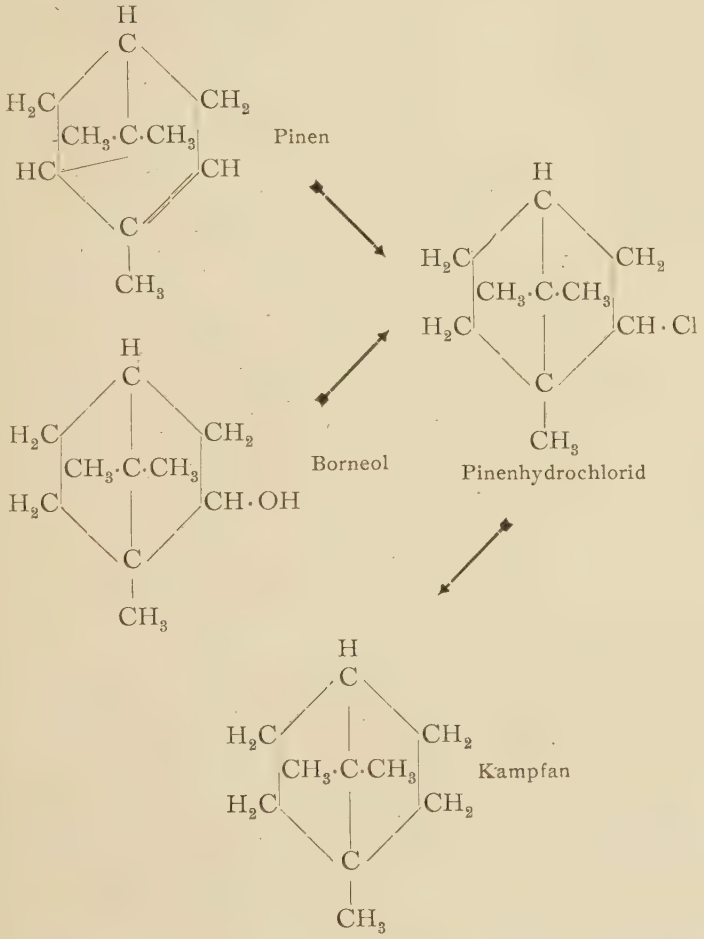
Letzteres soll nur 0,4% des Rohkampfens ausmachen, das Isokampfen dagegen einen bedeutenden Bruchteil. Auch Wallach scheint sich jetzt dieser Anschauung angeschlossen zu haben[1]).

Es bestand nun die Aussicht durch Reduktion des Kampfens zum gesättigten Grundkörper und dessen Abbau neue Gesichtspunkte für die Beurteilung der Kampfenfrage zu gewinnen. Zu diesem Zwecke mußte aber erst eine andere Aufgabe gelöst werden; es war nämlich der Nachweis notwendig, daß dem Reduktionsprodukt tatsächlich noch das gleiche Kohlenstoffskelett zukommt wie dem Ausgangsmaterial.

An Versuchen zu dem gesättigten, bizyklischen Kohlenwasserstoff $C_{10}H_{18}$ zu gelangen hat es nicht gefehlt. Man ging jedoch früher, als man das Kampfen noch zur Kampferreihe rechnete, stets von Verbindungen des Kampfertypus aus. Berthelot allein machte eine Ausnahme. Seine Versuche werden später Erwähnung finden. Aus Pinenhydrochlorid bezw. Bornylchlorid — zwei Verbindungen,

[1]) A. 357 S. 84 (1907).

deren Identität jetzt erwiesen ist[1]) — erhielten Letts[2]), Montgolfier[3]), Kachler und Spitzer[4]) und v. Rosenberg[5]) den gesättigten, symmetrischen Kohlenwasserstoff $C_{10}H_{18}$:



Man nannte ihn als vermeintliches Reduktionsprodukt des Kampfens Hydrokampfen, Kampfenhydrür, Kampfan. Gelegentlich

[1]) A. Hesse, B. 39 S. 1127 (1906).

[2]) British Assoc. 1876 und B. 13 S. 793 (1880).

[3]) C. r. 87 S. 840 und C. 1879 S. 52.

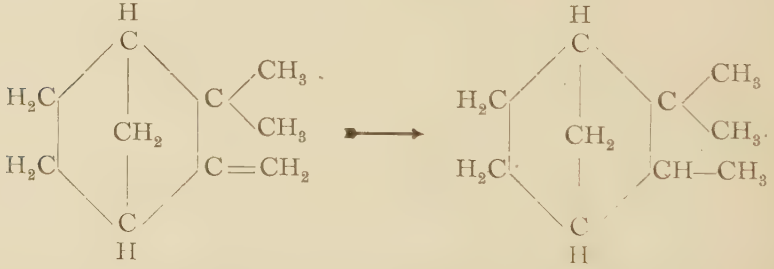
[4]) B. 13 S. 615 und S. 2236 Referate (1880).

[5]) Richter: Organische Chemie 8. Aufl. S. 345 Bd. II, und Heusler: Die Terpene. Braunschweig 1896 S. 41.

einer Studie über die Konstitution des Borneols und des Isoborneols stellte dann Semmler[1]) das Kampfan her durch Reduktion von Pinenhydrochlorid mit Natrium und Alkohol. Eine eingehende Beschreibung dieses Körpers gab O. Aschan[2]), der ihn aus Pinenjodhydrat durch Reduktion mit Jodwasserstoffsäure und Zinkstaub in Eisessiglösung gewann mit der Absicht die Symmetrie seines Moleküls zu erweisen und dadurch eine weitere Stütze für die Bredtsche Kampferformel zu schaffen. Schon lange vor ihm hatte v. Baeyer[3]) auf dem gleichen Wege Kampfan erhalten. Auch Kampfendibromid lieferte Kampfan[4]) und ist deshalb den Verbindungen vom Kampfertypus zuzurechnen. A. Hesse endlich führte mit Hilfe ihrer Magnesiumverbindungen Kampfen- und Pinenhydrochlorid in ein und dasselbe Kampfan über und bewies damit streng, daß beide Verbindungen das gleiche Kohlenstoffskelett besitzen[5]).

Interessant ist außerdem, daß neben der Verbindung $C_{10}H_{18}$ auch noch ein Hydrodikampfen existiert von der Zusammensetzung $C_{20}H_{34} = (C_{10}H_{17})_2$ [6]).

Den dem Kampfen eigentlich entsprechenden gesättigten Kohlenwasserstoff



aber dürfte wohl Semmler[7]) zum erstenmal in Händen gehabt haben, wenn auch in unreiner Form. Er schloß Isoborneol mit der doppelten

---

[1]) B. 33 S. 777 (1900).

[2]) B. 33 S. 1006 (1900) und A. 316 S. 196 — C. 1895 II S. 967. Ferner Acta soc. scient. Fennicae tomus 21 Nr. 5 S. 1—227 (1895).

[3]) B. 26 S. 826 (1893).

[4]) Semmler, B. 33 S. 3426 (1900).

[5]) B. 39 S. 1127 (1906).

[6]) E. A. Letts l. c. — J. de Montgolfier l. c. — A. Hesse l. c. — Étard und Mecker, C. r. 126 S. 526—529 — C. 1898 S. 734. — J. Houben, B. 38 S. 3800 (1906)

[7]) B 33 S. 776 (1900).

Menge Zinkstaub in Bomben ein und erhitzte eine halbe Stunde auf ungefähr 220°. Das so erhaltene Produkt wurde von unverändertem Isoborneol durch Fraktionierung, von Kampfen durch Oxydation mit Kaliumpermanganat in Eisessiglösung in der Kälte befreit und lieferte so einen Kohlenwasserstoff, der nach dem Umkristallisieren aus Alkohol bei 85° schmolz und bei 162° siedete. In der erwähnten Abhandlung findet sich auch eine eingehende kristallographische Beschreibung desselben.

Auf ganz neuem Wege gelang die Reduktion von Kampfen P. Sabatier und J. B. Senderens[1]). Sie unterwarfen linksdrehendes Kampfen vom F.P. 41° in Gegenwart von fein verteiltem Nickel der Hydrogenisation bei 165°—175°. „Il y a, comme pour le pinène, fixation de H_2 et production d'un carbure $C_{10}H_{18}$, isomère du hydrure de pinène mais non identique à ce dernier. Ce dihydrure de camphène bout à 164°—165° (corr.), $d_0^0 = 0{,}849$."

Bei der Einwirkung von Magnesium auf Bornyljodid und Pinenjodhydrat und Behandlung der entsprechenden Magnesiumhalogenide mit Kohlensäure wurde dann von N. Zelinsky[2]) als Nebenprodukt, aber in ziemlich bedeutender Menge, ein flüssiger Kohlenwasserstoff von gesättigtem, bizyklischem Charakter (K.P.$_{737}$ 157°—159°, $d_4^{21} = 0{,}8413$, $R_D = 44{,}54$) beobachtet. Zelinsky spricht ihn als eine flüssige Modifikation des festen Kampfans (F.P. 140°) an; dies ist jedoch unmöglich, da der Kohlenwasserstoff nach seinen eigenen Angaben optisch aktiv ist, was bei einem symmetrischen Körper, wie ihn das Kampfan darstellt, niemals der Fall sein kann. Es liegt hier vielmehr ein asymmetrisches Kampfan vor.

Bei der Wiederholung der Versuche von Sabatier und Senderens in der Terpenreihe[3]) erhielt Zelinsky ausgehend von einem schwach rechtsdrehenden Kampfen (F.P. 49°—50°) ein neues Kampfan vom F.P. 60°—61°, das ebenfalls schwach rechts drehte. Der Vollständigkeit halber möge noch erwähnt sein, daß in neuester Zeit Semmler[4])

---

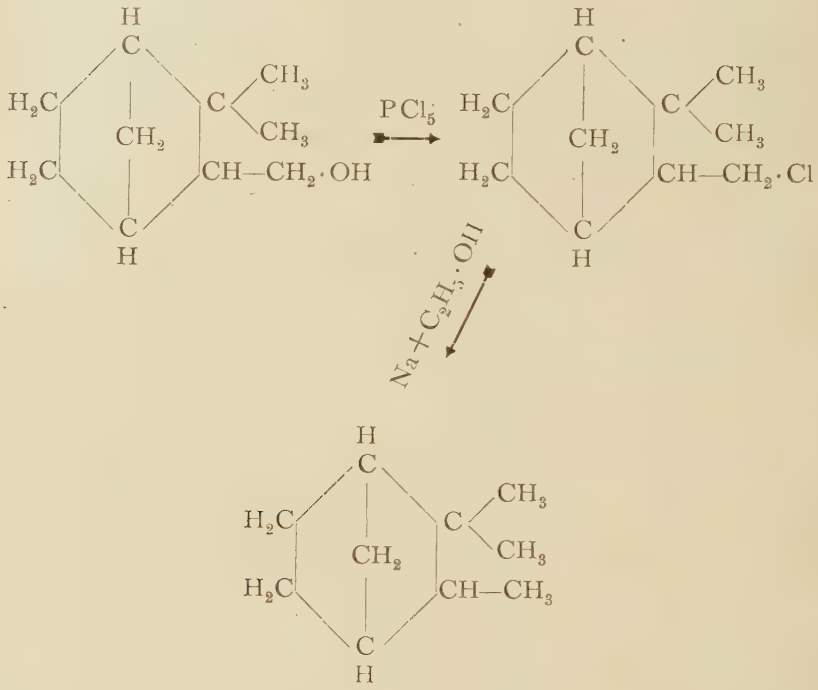
[1]) C. r. 132 S. 1256. — A. ch. 1905 [8] 4 p. 391. — C. 1901 II S. 201. — Vergl. ferner A. Mailhe Ch. Z. 1907 S. 1083 u. f.

[2]) B. 35 S. 4419 (1902). — Vergl. auch N. Zelinsky und Alexandrow, ЖК Sitzung der chemischen Abteilung 12./25. IX. 1902, Ch. Z. 1902 S. 1042.

[3]) ЖК 36 (1904) S. 768. — Ch. Z. 1904 S. 676. — N. Zelinsky und J. Gutt, B. 40 S. 4747 (1907).

[4]) B. 42 S. 962 (1909).

versuchte von dem Kampfenilylalkohol aus über dessen Chlorid zum asymmetrischen Kampfan zu gelangen:



Dabei entstand aber ein Gemenge von Kampfen mit dem gesuchten Körper.

Was nun die Nomenklatur dieser Reduktionsprodukte anlangt, so möchte ich darüber folgendes bemerken. Sinngemäß wird jeder gesättigte Kohlenwasserstoff nach dem ungesättigten Kohlenwasserstoff, aus dem er durch Wasserstoffanlagerung entsteht, benannt. Man müßte also eigentlich die symmetrische Verbindung $C_{10}H_{18}$ gemäß ihres Zusammenhangs mit dem Bornylen Bornylan nennen[1]), das asymmetrische $C_{10}H_{18}$ aber Kampfan. Nun ist jedoch in der Literatur für die symmetrische Verbindung der Name Kampfan allgemein angenommen. Es bleibt daher nichts anderes übrig als nach dem Vorschlage Semmlers[2]) das asymmetrische $C_{10}H_{18}$ Isokampfan zu benennen.

[1]) N. Zelinsky l. c.

[2]) F. W. Semmler: Die ätherischen Öle. Bd. II S. 62.

Die beiden einander widersprechenden Angaben von Sabatier und Zelinsky, dürftig wie sie sind, berechtigen allerdings die Bedenken, welche Semmler[1]) gegen die Annahme hegt, daß Isokampfan und Kampfen das gleiche Kohlenstoffskelett besitzen. Es war also zunächst meine Aufgabe Isokampfan in möglichster Reinheit darzustellen, seine physikalischen Konstanten genau zu bestimmen und womöglich charakteristische Derivate desselben zu gewinnen.

Nachdem man bei chemischen Eingriffen in der Terpenreihe wegen der leicht eintretenden Umlagerungen besondere Vorsicht walten lassen muß, blieb unter den zu Gebote stehenden Reduktionsmethoden keine große Wahl. Ungesättigte zyklische Kohlenwasserstoffe werden nach Semmler[2]) durch Natrium und Alkohol überhaupt nicht reduziert, wenn sie eine alleinstehende Doppelbindung besitzen. Wo freilich die Reduktion stattfindet, wie z. B. bei konjungierten Doppelbindungen, ist keine Umlagerung zu befürchten. Anders verhält es sich mit den sauren Reduktionsmitteln, wie Jodwasserstoffsäure. Bei dieser Methode liegt die Gefahr der Umlagerung vor, so daß Schlüße aus der Konstitution der Reduktionsprodukte auf die Ausgangsmoleküle äußerst gewagt sind. Weniger zu befürchten sind Isomerisationen bei der eleganten Hydrogenisationsmethode von Sabatier und Senderens, bei welcher der zu reduzierende Körper in Dampfform nur mit Wasserstoff und der Kontaktsubstanz in Berührung kommt. Außerdem ist von Wallach erwiesen[3]), daß Kampfen beim Erhitzen für sich allein erst bei 250°—270° Veränderung erleidet. Für die Durchführung der Reduktion war aber nur eine Temperatur von 190°—200° nötig. Immerhin ist die Gefahr der Umlagerung nicht vollständig ausgeschlossen. Um auch den letzten Einwand zu beseitigen, führte ich später die Reduktion noch nach der von R. Willstätter[4]) wieder aufgegriffenen Methode von S. Fokin[5]) aus, nämlich durch Einleiten von Wasserstoff in die ätherische Lösung von Kampfen bei Anwesenheit von Platinschwarz. Dabei ist nicht

[1]) Ebenda Bd. II S. 70.

[2]) Die ätherischen Öle. Bd. I S. 93.

[3]) O. Wallach: Terpene und Kampfer. Leipzig 1909 S. 568. A. 230 S. 234. — Vergl. auch Heusler: Die Terpene, S. 18.

[4]) R. Willstätter und E. Mayer B. 41 S. 1475 (1908).

[5]) Ж 38 S. 419 und 39 S. 607. — C. 1906 II S. 758 und 1907 II S. 1324. — Vergl. übrigens auch die Reduktionsversuche mit kolloidalem Palladium von Paal, B. 38 S. 1406 u. 2414 (1905). B. 41 S. 2273 u. 2282 (1908). B. 42 S. 1541, 1553 u. 2239 (1909).

nur die Möglichkeit einer Umlagerung vollständig ausgeschlossen, sondern es kann auch bei Anwendung eines optisch aktiven Ausgangsmaterials keine Racemisation eintreten.

Dieser Versuch war um so notwendiger, als jüngst eine kurze Abhandlung von G. Vavon über den gleichen Gegenstand erschien[1]). Er schüttelte Kampfen (links drehend, F.P. 55°) in ätherischer Lösung bei Anwesenheit von Platinschwarz in einer Wasserstoffatmosphäre und erhielt auf diese Weise einen dem Ausgangsmaterial sehr ähnlichen, festen Kohlenwasserstoff $C_{10}H_{18}$ vom F.P. 87°. Über sein Verhalten zum polarisierten Licht ist leider nichts angegeben. Vavon weist ausdrücklich darauf hin, daß derselbe nicht identisch ist mit dem flüssigen „hydrure de camphène" von Sabatier und Senderens noch mit dem Kampfan F.P. 156°, und behält sich die Aufklärung dieser Frage vor.

Mein Isokampfan schmilzt nun aber bei 61,5°—63°. Man hätte doch erwarten sollen, daß, vom optischen Verhalten abgesehen, bei obiger Behandlungsweise das gleiche Isokampfan resultiert.

---

[1]) C. r. 1909 Nr. 22 (Sitzung 29. XI. 1909).

Experimenteller Teil.

Reinigung des Ausgangsmaterials.

Das Rohmaterial, ein aus Pinenhydrochlorid dargestelltes technisches Kampfen, stammte aus der chemischen Fabrik Gersthofen. Es schmolz unscharf bei 35°—38°. Je 150 gr desselben wurden ohne Natriumzusatz fraktioniert. Dieses Trockenmittel wurde deshalb vermieden, weil es durchaus nicht ausgeschlossen war, daß der dabei entstehende Wasserstoff schon reduzierend auf das Kampfen wirkt[1]). Der bis 155,5° übergehende Teil (c. 5%) wurde als Vorlauf aufgefangen; die Hauptmenge siedete bei 155,5°—157° (723 mm). Außerdem blieb ein schwach gelblich gefärbter Rückstand (ca. 30%). Die Mittelfraktion zeigte für künstliches Kampfen einen viel zu tiefen Schmelzpunkt, nämlich 38°[2]). Da ein Kristallisationsversuch erhöhend auf den F.P. wirkte, reinigte ich die Gesamtmenge nach den Angaben von Brühl.[3]) Ich löste das Kampfen in heißem Äthylalkohol und setzte bei Wasserbadtemperatur so lange tropfenweise Wasser zu, bis eine Trübung bestehen blieb. Diese wurde durch wenig Alkohol zum Verschwinden gebracht und in einer Kältemischung unter öfterem Umschütteln auskristallisieren gelassen (das Schütteln ist nötig um ein Anwachsen des Kristallkuchens an der Gefäßwandung zu verhindern). Die schneeweiße Kristallmasse wurde abgenutscht und zwischen Filtrierpapier tüchtig abgepreßt. Leider ist diese Reinigungsmethode mit ziemlichen Verlusten verknüpft. So ergaben 100 gr Rohkampfen 89 gr gereinigtes Produkt (feucht gewogen). Außerdem mußte dieses Umkristallisieren noch dreimal wiederholt werden, bis Konstanz des F.P. eintrat.

F.P.	nach	der	1.	Kristallisation	40°
„	„	„	2.	„	43°—44°
„	„	„	3.	„	44°—45°
„	„	„	4.	„	44°—45°.

---

[1]) G. Wagner und W. Bryckner, B. 32 S. 2312 (1899).

[2]) Natürliche Kampfene können, wie Wallach (A. 357 S. 79 [1907]) gezeigt hat, einen so tiefen Schmelzpunkt besitzen.

[3]) B. 25 S. 145 (1892).

Zum Decken auf der Nutsche diente eine Waschflüssigkeit, die aus 1 Gewichtsteil Wasser und 8 Gewichtsteilen Alkohol bestand.

Als ich die alkoholischen Mutterlaugen der 1. und 2. Kristallisation mit überschüssigem Wasser versetzte, fiel ein Öl aus, das nach einiger Zeit halbfest wurde. Beim Abnutschen und Ausspressen auf dem Filter ging eine kleine Menge eines farblosen Öles ins Filtrat und wurde von diesem in einer Scheidebürette getrennt. Nach dem Trocknen mit Chlorkalzium ging es bei 153°—156° (712 mm) über. Der Geruch dieses Öles erinnerte stark an den des Terpentins und war verschieden von dem des gereinigten Kampfens. Es liegt der Gedanke nahe, daß dasselbe schon eine Verunreinigung des bei der Herstellung des Kampfens verwendeten Pinenchlorhydrates bildete.[1]) Beim Verdünnen der Mutterlaugen der 3. und 4. Kristallisation mit Wasser schied sich trotz der jedesmal eintretenden kleinen Erwärmung sofort festes Kampfen ab.

Das so gereinigte Kampfen wurde nun bei Wasserbadtemperatur mit Stangenkali unter häufigem Schütteln getrocknet und dann destilliert, wobei es sich zeigte, daß das Produkt noch alkoholhaltig war. Die Behandlung mit Ätzkali wurde daher wiederholt und neuerdings fraktioniert. Nach einem geringen Vorlauf ging die Hauptmenge bei 155,3°—155,5° (724 mm) bis auf die letzten Reste über; sie zeigte den F.P. 45° (korr.). Der noch etwas alkoholhaltige Vorlauf wurde mehrere Stunden auf dem Wasserbad mit Natrium digeriert. Nach dem Aufhören der Wasserstoffentwicklung destillierte ich das dekantierte Kampfen und bestimmte wieder den F.P. zu 45° (korr.). Durch die Behandlung mit metallischem Natrium wird also Kampfen nicht verändert. Da der Kohlenwasserstoff aus Pinenchlorhydrat hergestellt war, war ein Chlorgehalt desselben nicht ausgeschlossen. Aber auch das nicht mit Natrium behandelte Produkt zeigte sich vollkommen halogenfrei.

Charakteristisch für reines Kampfen ist die gute Kristallisationsfähigkeit. Sowohl aus alkoholischer Lösung, wie aus dem Schmelzfluß und durch Sublimation werden ganz typisch geformte, dendritische Kristallaggregate erhalten.

Um die Angaben, die wir über das Verhalten von Kampfen zu Kaliumpermanganat besitzen, zu ergänzen, stellte ich einige diesbezügliche Versuche an. Eine kleine Menge des Kohlenwasserstoffes

[1]) Siehe auch O. Aschan, B. 40 S. 2750 (1907).

mußte mit dem Baeyerschen Reagens auf Doppelbindungen fünf Minuten lang geschüttelt werden, bis die Rosafärbung verschwand. Setzte ich das Reagens zu einer Auflösung von Kampfen in möglichst wenig Benzol[1]), so trat die Oxydation etwas leichter ein, nämlich nach eine Minute langem Schütteln. Bei diesen beiden Versuchen könnte man nun einwenden, die wässerige, alkalische Permanganatlösung benetze das paraffinartige Kampfen bezw. seine benzolische Lösung zu wenig, als daß die Reaktion sofort erfolgen könne. Wählt man nun für das Kampfen ein Lösungsmittel, das die Eigenschaft besitzt sich mit Wasser zu mischen ohne dabei Kampfen wieder fallen zu lassen, das ferner Permanganat und Soda in genügender Menge löst und dabei auch Spuren des Permanganats (in der Kälte wenigstens) nicht reduziert, so könnte man diesen Einwand damit gegenstandslos machen. In Anlehnung an die Angaben von Fr. Sachs[2]) versuchte ich es mit Aceton und Pyridin. Ersteres erwies sich auch gegen geringe Mengen Permanganat in der Kälte und in wässeriger Lösung beständig. Auf Zusatz von etwas Sodalösung trat Abscheidung von festem Karbonat ein; jedenfalls aber blieb dabei etwas Soda in Lösung. Auf eine solche schwach rosa gefärbte Lösung ließ ich eine Acetonlösung von Kampfen einwirken: mit negativem Resultat. Auch eine Pyridin-Permanganat-Sodalösung wurde durch Kampfen (in Pyridin) nicht momentan entfärbt. Das Baeyersche Reagens auf Doppelbindungen läßt also in diesem Falle — das Vorhandensein einer Doppelbindung im Kampfen ist über jeden Zweifel erhaben — im Stiche.

Polarimetrische Untersuchung.

Angewandt eine 10%ige Lösung von Kampfen in absolutem Äthylalkohol

$$d_4^{14} = 0{,}8052.$$

Gemessen wurde in einem Laurentschen Halbschattenapparat im 2 dm Rohr bei 22° eine Linksdrehung von

$$\alpha = -3^0\,3'.$$

Daraus berechnet sich die sp. Drehung

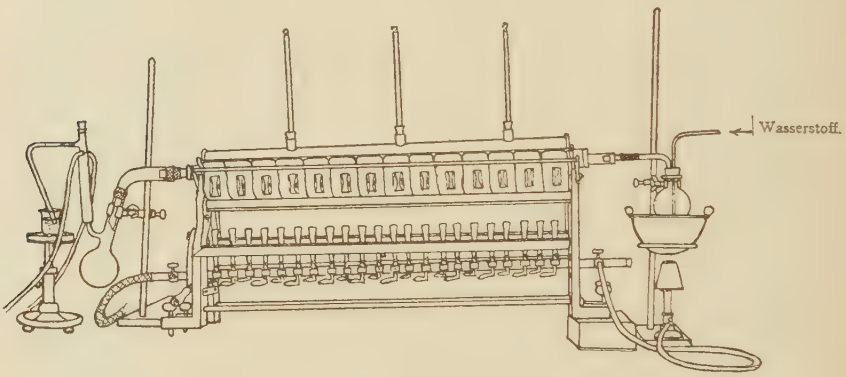
$$[\alpha]_D^{22} = \frac{100 \cdot \alpha}{l \cdot p \cdot d} = -\frac{100 \cdot 3{,}05}{2 \cdot 10 \cdot 0{,}8052} = -18°{,}94.$$

[1]) Diesen Kunstgriff wandte zuerst G. Wagner an B. 23 S. 2309 (1890).
[2]) B. 34 S. 497 (1901).

Reduktion.

Zur Ausführung der Methode von Sabatier und Senderens besitzen wir zahlreiche, vortreffliche Vorschriften[1]). Ich wählte eine Modifikation der gewöhnlichen Apparatur, die zuerst G. Surabekoff[2]) anwandte und damit vorzügliche Resultate erzielte.

50 gr reinstes Nickel (Kahlbaum) löste ich in reiner Salpetersäure, dampfte möglichst weit ein und versetzte den sirupösen Rückstand mit so viel Wasser, daß eine Nickelnitratlösung von ungefähr 25% Gehalt entstand. Ferner waren Bimssteinstücke von Erbsen- bis Bohnengröße vorbereitet, die mit starker Salpetersäure und dann mit Wasser längere Zeit ausgekocht, gründlich gewaschen und vor dem Gebläse getrocknet und geglüht waren. Noch heiß warf ich



diese in die Nickelnitratlösung, kochte etwa fünf Minuten, ließ sie in einem Trichter gut abtropfen und glühte sie dann in einem Nickeltiegel bis zum Aufhören der Stickstoffdioxydentwicklung. Die so mit Nickeloxyd überzogenen Bimssteine füllte ich in ein Glasrohr (2,5 cm lichte Weite, 3,3 cm Durchmesser, 1,2 m Länge), so daß sie eine Schicht von 78 cm bildeten, vorn und hinten durch einen Glaswollpfropfen gehalten. Dieses Glasrohr wurde mittels Kork in eine eiserne Trommel eingefügt (s. Abbildung), die so konstruiert war, daß sie eben in einen Verbrennungsofen hineinpaßte. Drei in gleichen

[1]) P. Sabatier und J. B. Senderens C. r. 132 S. 210—212 und 566—568. A. ch. 8. série (1905) 4. tome p. 273. — A. Mailhe, Ch. Z. 1907 S. 1083 u. f. — W. Henle: „Anleitung für das organisch-präparative Praktikum", Leipzig 1909 S. 79 u. f.

[2]) Dissertation, Technische Hochschule, München 1909.

Abständen eingesteckte Thermometer gestatteten die Temperatur der Reduktionsröhre auf ca. 5° genau konstant zu halten. Den Wasserstoff entnahm ich einem Kippschen Apparat, der mit reinem Zink und reiner Schwefelsäure beschickt war und gerade 10h lang Gas lieferte. Bei der großen Empfindlichkeit des Nickels gegen Kontaktgifte mußte aber der Wasserstoff einer sorgfältigen Reinigung unterzogen werden. Ich ließ ihn nacheinander Waschflaschen mit Kalilauge 1 : 3, Kaliumpermanganat alkalisch, Permanganat mit Schwefelsäure angesäuert, Natriumbichromat sauer, konzentrierte Schwefelsäure und schließlich einen Turm mit Ätzkalistücken passieren. Die Reduktion der Nickeloxydbimssteine erforderte bei einer Temperatur von 280°—320° etwa 4h. Das Aufhören der Wasserdampfbildung wurde daran erkannt, daß ein sorgfältig gereinigter, gut gekühlter Walterkühler in das Rohrende eingeführt auch nach zehn Minuten sich nicht mehr beschlug.

Um die Brauchbarkeit der ganzen Apparatur, vor allem des Nickels zu erproben, unterwarf ich reines Benzol nach den Angaben von W. Henle[1]) der Reduktion mit Wasserstoff. 48 gr Benzol wurden innerhalb 3h über das Nickel geleitet. Als Vorlage diente einfach ein Kolben mit eingesetztem kurzen Kühler. Nach dem Behandeln mit rauchender Schwefelsäure, Wasser und Natronlauge ging das Reduktionsprodukt bei 79° (707 mm) glatt über und schmolz bei 6,5°. Es wurden so 32 gr reines Zyklohexan entsprechend einer Ausbeute von 61% in 3h gewonnen, womit der Beweis geliefert war, daß der Apparat tadellos funktionierte.

Ich schaltete nun der Reduktionsröhre ein kurzhalsiges Rundkölbchen mit 132 gr gereinigtem Kampfen vor. Es war versehen mit einem engen, bis auf den Boden reichenden Gaszuleitungsrohr und einem kurzen, sehr weiten Abzugsrohr, das durch ein Schlauchstück mit der Nickelbimssteinröhre verbunden wurde. Verschiedene erfolglose Versuche führten darauf, daß es am zweckmäßigsten ist, das Kölbchen möglichst tief in ein auf 160°—170° gehaltenes Ölbad zu tauchen. Auch bereitete es einige Schwierigkeit eine geeignete Vorlage zu finden. Als das Zweckmäsigste erwies es sich auf das Ende des Reduktionsrohres einen Vorstoß zu stecken, dessen möglichst weiter Stiel in den Hals eines Fraktionskolbens paßte. Das Kondensationsrohr des letzteren war nach oben gebogen und ein

[1]) l. c.

Walterkühler luftdicht aufgesteckt. Ein Gasableitungsrohr, das unter Wasser endete, gestattete die Wasserstoffabsorption genau zu verfolgen. Die Dichtung der Übergangsstellen wurde durch Überziehen von Gummikappen bewirkt. Diese Anordnung hat den Vorteil, daß man sie vollständig mit einer Flamme bestreichen kann, wenn an irgend einer Stelle Verstopfung eintritt.

Zur Hydrierung wurden die Nickelbimssteine auf 170°—190° erwärmt und in solchem Tempo Wasserstoff durch das Kölbchen mit Kampfen geleitet, daß am Ende des Apparates ab und zu noch Blasen unabsorbierten Wasserstoffs entwichen. Die Erscheinungen, welche bei der Hydrogenisation beobachtet wurden, waren foldende: zuerst zeigte sich in der Vorlage ein minimaler Wasserbeschlag; dann gingen geringe Mengen einer Flüssigkeit über und schließlich eine breiige Masse, die sich beim Abkühlen noch etwas verfestigte. Das Reaktionsprodukt war in Aussehen und physikalischen Eigenschaften dem Kampfen so ähnlich, daß ich es für größtenteils unverändertes Ausgangsmaterial hielt und noch zweimal über das Nickel leitete, was jedesmal 4—6^{h} dauerte (190°—200°). Dabei wurde nur mehr ganz wenig Wasserstoff absorbiert. Das Reaktionsprodukt gab bei der Fraktionierung:

Vorlauf: 160,5°—161,5° 9 gr

Hauptmenge: 161°—163° 76 gr (724 mm) ohne Rückstand.

Beide Fraktionen enthielten noch kleine Mengen einer Flüssigkeit, der Vorlauf jedoch mehr als die Hauptfraktion. Der Geruch war dem des Kampfens ähnlich aber bedeutend schwächer.

Um zu erkennen, ob dem Reduktionsprodukt noch unverändertes Kampfen beigemengt war, prüfte ich sein Verhalten zu Kaliumpermanganat in essigsaurer Lösung[1]). Ich löste etwas pulverisiertes Permanganat in Eisessig und fügte davon einige Tropfen in der Kälte zu einer Auflösung des hydrierten Produktes in Eisessig. Erst nach einigen Minuten trat Entfärbung ein; etwas rascher ging die Oxydation beim Vorlauf vor sich. Selbst die geringsten Mengen Kampfen entfärbten aber eine essigsaure Permanganatlösung momentan. Die Hauptmenge schien also reines Reduktionsprodukt, wenigstens frei von Kampfen zu sein. Sie wurde einer zweiten sorgfältigen

[1]) Ein weit schärferes Kriterium für die Reinheit des Isokampfans bietet sein Verhalten zu Brom. Eine schwach weingelb gefärbte Lösung von Brom in Chloroform darf von Isokampfan erst nach einigen Minuten entfärbt werden. Die reinsten Präparate nehmen auch nach tagelangem Stehen kein Brom auf.

Fraktionierung über Natrium unterzogen und siedete ohne Rückstand bei 163,5°—164,5° (korr. 716 mm) F.P. 34°—36°. Die Elementaranalyse gab folgende Zahlen:

I) 0,2006 gr Substanz lieferten 0,6401 gr CO_2, 0,2435 gr H_2O.

II) 0,1432 gr „ „ 0,4555 gr CO_2, 0,1732 gr H_2O.

III) 0,1284 gr „ „ 0,4078 gr CO_2, 0,1527 gr H_2O.

Vom flüssigen Teil des Vorlaufs IV) 0,1777 gr „ „ 0,5650 gr CO_2, 0,2131 gr H_2O.

	I	II	III	IV	$C_{10}H_{18}$	$C_{10}H_{16}$
C	87,03	86,75	86,62	86,71	86,84	88,13
H	13,58	13,53	13,30	13,41	13,16	11,87

Daraus folgt, daß von einem Molekül Kampfen zwei Atome Wasserstoff addiert wurden und daß die Reduktion quantitativ erfolgte. Da ferner der flüssige und der feste Teil empirisch die gleiche Zusammensetzung haben und nach der Analyse weder auf beigemengtes Kampfen noch auf eine Verunreinigung durch ein höher hydriertes Produkt geschlossen werden kann, so liegen Isomere vor. Zur Trennung derselben wurden 57 gr der Hauptfraktion wiederholt zwischen Filtrierpapier in der Schraubenpresse abgepreßt. Es hinterblieben 42 gr festes Isokampfan.

I. Flüssiges Isokampfan.

Das zur Pressung verwendete Filtrierpapier wurde in Schnitzel zerrissen und in einem Soxhletschen Extraktionsapparate mit Äther ausgezogen. Dieser hinterließ nach dem Abdampfen etwa 12—15 ccm eines schwach gelb gefärbten Öles. Beim Fraktionieren über metallischem Natrium gingen bei 160°—162° 7,4 gr Substanz über, deren letzte Anteile schon im Kühlrohr erstarrten. Das Destillat bestand demnach wohl aus einer Lösung von festem Isokampfan in flüssigem. Ich ließ es in einer Kältemischung erstarren und preßte dann bei 0° ab. Dazu benützte ich ein Siebröhrchen, das in eine mit Eis beschickte Hülse eines Heißwassertrichters eingesetzt war. Das so gewonnene flüssige Produkt wurde wieder analysiert:

0,2336 gr Substanz lieferten 0,7410 gr CO_2,
0,2809 gr H_2O.
Berechnet für $C_{10}H_{18}$: 86,84 % C 13,16 % H.
Gefunden: 86,53 % C 13,45 % H.

Die Übereinstimmung dieses Resultates mit der Analyse des Vorlauföles macht die Identität beider Körper wahrscheinlich.

Polarimetrische Untersuchung.

Eine 10 %ige Lösung in Methylalkohol zeigte im 2 dm Rohr bei 19,0° eine Rechtsdrehung von

$$\alpha = + 12'.$$

Sp. Gewicht der Lösung $d_4^{21} = 0{,}7957$.
Sp. Drehung $[\alpha]_D^{19} = + 1^0\,15'$.

Refraktometrische Untersuchung[1]).

$n_C = 1{,}45505$ (19,9°)
$n_D = 1{,}45733$ (20,0°)
$n_F = 1{,}46314$ (19,5°)
$n_{G'} = 1{,}46797$ (19,5°)

Sp. Gewicht des flüssigen Isokampfans . . $d_4^{20} = 0{,}85237$.
Daraus berechnet sich die Molekularrefraktion $R_D = 44{,}18$,
während $C_{10}H_{18}$ verlangt . . . . . 43,93.

II. Festes Isokampfan.

Der Preßrückstand war in Äthylalkohol, Benzol, Essigester, Aceton und Ligroin viel zu leicht löslich um ihn daraus mit Vorteil umkristallisieren zu können. Etwas schwerer löslich war er in Methylalkohol. Das Isokampfan kristallisiert daraus beim Erkalten der heißen Lösung in zarten dendritischen Aggregaten, die denen des Kampfens genau gleichen und den Chlorammoniumkristallen ähneln[2]). Ich mußte viermal aus Methylalkohol umkristallisieren, bis Konstanz des F.P. eingetreten war:

[1]) Alle in dieser Arbeit aufgeführten refraktometrischen Bestimmungen wurden mit einem Pulfrichschen Totalrefraktometer (Zeiß, Neukonstruktion 1895) mit Heizvorrichtung ausgeführt. Vergl. Zeitschrift für Instrumentenkunde 1895, 15 S. 389; Zeitschrift für physikalische Chemie 1895 S. 294.

[2]) Vergl. auch die kristallographische Beschreibung des Isokampfans bei Semmler, B. 33 S. 778 (1900).

F.P. nach einmaligem Umkristallisieren 58^0—60^0
„ „ zwei „ „ 61^0—63^0
„ „ drei „ „ 65^0—66^0
„ „ vier „ „ 65^0—67^0

(nach kurzem Trocknen der Proben an der Luft und im Vakuumexsikkator).

Leider ist diese Methode der Reinigung eine sehr unökonomische; denn am Schlusse war etwa noch 1 gr Substanz vorhanden, das mit Natrium getrocknet und destilliert auf 0,6 gr zusammenschrumpfte. Die aus den verschiedenen Mutterlaugen gefällten Anteile konnten nicht verwendet werden, da sie alle einen viel tieferen Schmelzpunkt besassen. Die geringe Substanzmenge reichte eben aus für eine polarimetrische Untersuchung. Eine 5%ige methylalkoholische Lösung zeigte sich jedoch im 1 dm Rohr vollkommen inaktiv.

Damit wurde die Vermutung, die beiden Reduktionsprodukte seien optische Isomere, hinfällig; denn die geringfügige Drehung des flüssigen Isokampfans von + 1° 15′ kommt kaum in Betracht.

Es galt nun zu ermitteln, ob das flüssige $C_{10}H_{18}$ nur das Hydrierungsprodukt einer Verunreinigung des aus Pinenhydrochlorid dargestellten Kampfens ist, oder ob es ein stereoisomeres Isokampfan darstellt. Zu diesem Zwecke wurde ein „Kampfen aus Isoborneol", bei dem man noch am meisten Gewähr für die Einheitlichkeit des Produktes hat, in Arbeit genommen. Die in verschiedenen Gläsern gelieferten 500 gr (Kahlbaum) schmolzen alle zwischen 47^0 und 49^0. Nach dreimaligem Umkristallisieren aus wässerigem Äthylalkohol (nach Brühl) war Konstanz des F.P. bei 49^0—50^0 eingetreten. Beim vollständigen Fällen der der ersten Kristallisation entsprechenden Mutterlauge schied sich auch diesmal wieder eine kleine Menge eines Öles ab, ähnlich wie bei der Reinigung des Gersthofener Kampfens. Vor der Behandlung mit Ätzkali und metallischem Natrium wurde eine Wasserdampfdestillation eingeschaltet; dies ist nämlich die geeignetste Methode den lästigen Alkohol fast vollständig aus dem Kampfen zu entfernen. Es resultierten so 230 gr reinstes Kampfen von folgenden Eigenschaften:

F.P. glatt 50^0 (korr.) $K.P._{712}$ $156{,}3^0$—$156{,}7^0$ (korr.).

Eine 10%ige äthylalkoholische Lösung desselben zeigte im 2 dm Rohr bei 20,1° eine Rechtsdrehung von $\alpha = +5'$, war also so gut wie inaktiv. Sp. Gewicht der Lösung

$$d_4^{18} = 0{,}804. \quad [\alpha]_D^{20} = +0{,}52°.$$

223 gr dieses Kampfens wurden, wie oben beschrieben, der Reduktion mit Wasserstoff bei Gegenwart von Nickel unterworfen. Nach zweimaligem Durchleiten durch die Reduktionsröhre zeigte das Reaktionsprodukt einen unscharfen F.P. 43°—50°. Flüssige Anteile wurden im Gegensatz zur ersten Darstellung von Isokampfan aus unreinerem Ausgangsmaterial diesmal nicht beobachtet. Doch zeigten sich bei energischem Abpressen zwischen Filtrierpapier Ölflecke und der Schmelzpunkt war auf 48°—52° gestiegen. Eine zweite Pressung vermochte ihn nicht mehr weiter in die Höhe zu bringen. Ich unterwarf nun die Gesamtmenge einer Fraktionierung unter Anwendung eines einfachen Kugelaufsatzes (korr. 725 mm)

Vorlauf:	164,1°—164,5° F.P. 47°—53°	30 gr
Hauptfraktion:	164,5°—165,1°	179 gr
Rückstand:	165,1°—165,5° F.P. 47°—53°	10 gr
		219 gr =

97% der Theorie.

Analyse des Vorlaufs:

0,3135 gr Substanz lieferten 0,9979 gr CO_2,
0,3713 gr H_2O.

Berechnet für $C_{10}H_{18}$: 86,84% C 13,16% H.
Gefunden: 86,81% C 13,25% H.

Daraus und aus der Gleichheit der oben angeführten Schmelzpunkte ergibt sich, daß nach dieser Methode in nahezu quantitativer Ausbeute analysenreines Hydrogenisationsprodukt erhalten wird. Dieses Produkt ist aber noch nicht reines Isokampfan bezw. noch kein ganz einheitliches Individuum.

Vorlauf und Hauptfraktion preßte ich 1h lang in der Schraubenpresse zwischen Filtrierpapier aus. Letzteres extrahierte ich 2h lang im Soxhletschen Extraktionsapparate mit Alkohol und goß diesen in Wasser. Dabei entstand nur eine Opaleszenz und keine Ölabscheidung. Das abgepreßte Isokampfan diente zu den später beschriebenen weiteren chemischen Untersuchungen. 50 gr davon wurden aber noch weiter gereinigt durch Umkristallisieren aus Methylalkohol: Nach der I. Kristallisation waren noch vorhanden 38 gr F.P. 57,5°—61°.
„ „ II. „ „ „ „ 24 gr F.P. 60°—61°

Ich destillierte mit Wasserdampf und wiederholte das Umkristallisieren noch zweimal. Der Schmelzpunkt blieb jedoch dabei vollständig konstant auf 61°—63° stehen. Zur Entfernung des Methylalkohols wurde wieder mit Wasserdampf übergetrieben, mit Ätzkali und Natrium getrocknet und rektifiziert. Die Gesamtmenge ging bei

164,5° (korr. 709 mm)

über und schmolz 61,5°—63° korr. Ausbeute 12 gr.

Reduktion des Kampfens nach der Methode von S. Fokin.[1])

50 gr Kampfen vom F.P. 48°—50° (Schimmel u. Co.) gelöst in 100 ccm absolutem Äther wurden bei Anwesenheit von 5 gr Platinmohr[2]) unter energischem Rühren mit reinem Wasserstoff gesättigt. Nach siebenstündigem Einleiten zeigte sich eine herausgenommene Probe schon ziemlich beständig gegen Brom in Chloroformlösung. Nach weiteren 5h hatte sich in der Beschaffenheit des Reaktionsproduktes nichts mehr geändert, weshalb die Reduktion unterbrochen wurde. Ich dekantierte vom Platinmohr, destillierte den Äther ab und fraktionierte den Rückstand, wobei die gesamte Menge innerhalb der engen Grenzen 163,8°—165° (korr.) 713 mm überging, die Hauptmenge bei 163,8°—164°. F.P. 61°—63° korr. Ausbeute 41,1 gr. Zur weiteren Reinigung wurde dreimal aus heißem Methylalkohol umkristallisiert, dann mit Wasserdampf übergetrieben, mit Ätzkali getrocknet und über Natrium destilliert.

K.P. 164° korr. F.P. 63°—64,5° korr. Ausbeute 12 gr.

Analysen: 0,2484 gr Substanz lieferten 0,7924 gr CO_2,
0,2880 gr H_2O.
0,1669 gr „ „ 0,5334 gr CO_2,
0,1935 gr H_2O.

Berechnet für $C_{10}H_{18}$: 86,84% C 13,16% H.
Gefunden: 87,00% C 12,97% H.
87,16% C 12,97% H.

Die Methode von S. Fokin, bei der jedwede Umlagerung vollständig ausgeschlossen ist, liefert also genau das gleiche Isokampfan, wie die von Sabatier und Senderens.

---

[1]) Zeitschr. für ang. Chemie 22 S. 1496 (1909); Zeitschr. für anal. Chemie 48 S. 337 (1909).

[2]) Nach O. Löw, B. 23 S. 289 (1890) dargestellt.

Physikalische Eigenschaften des festen Isokampfans.

Die auf die beschriebene Weise erhaltene Verbindung $C_{10}H_{18}$ stellt, aus dem geschmolzenen Zustand erstarrt, einen in seiner Konsistenz an Paraffin erinnernden, farblosen Körper dar. Sein Aussehen ist dem reinen Kampfens täuschend ähnlich; sein Geruch erinnert gleichfalls an den dieses Terpens, nur ist er viel schwächer. Sowohl aus methylalkoholischer Lösung als auch durch Sublimation wird es in den bereits früher beschriebenen, farnkrautähnlichen, zarten Kristallen erhalten. Schon bei Zimmertemperatur ist Isokampfan ganz enorm leicht flüchtig, eine Eigenschaft, die beim Arbeiten mit Isokampfan besondere Vorsicht erheischt. Dieser Flüchtigkeit ist auch die verhältnismäßig schlechte Ausbeute bei der ersten Darstellung von Isokampfan zuzuschreiben. Trotz der bedeutenden Dampftension bei gewöhnlicher Temperatur liegt aber der Siedepunkt des gesättigten Kohlenwasserstoffs um ca. 7^0 höher als der des Kampfens. Es widerspricht dies der Regel, daß durch die Einführung von Wasserstoff in eine ungesättigte Verbindung der Siedepunkt derselben herabgedrückt wird. Hauptsächlich aus diesem Grunde auch bezweifelt Semmler, daß dem Pinan, Isokampfan u. s. w. noch das Skelett des entsprechenden Terpens zukommt. Nun ist aber für das Pinan, das ebenfalls 9^0—10^0 höher siedet als Pinen, von E. Schenk[1]) durch Oxydation zu Terebinsäure ziemlich sicher bewiesen worden, daß ihm noch der Tetroceanring zugrunde liegt. Und schließlich möchte ich noch einen Satz von Nernst hier anführen, mit dem er seine Betrachtungen über den Siedepunkt homogener Körper beschließt[2]): „Am Schlusse dieser Zusammenstellung sei noch ausdrücklich betont, daß es sich hier überall nur um (Siedepunkts-)Regelmäßigkeiten, die mit einer Genauigkeit von einigen Graden zuzutreffen pflegen, und nirgends um ein strenges Naturgesetz handelt. Offenbar hat der bloße Vergleich der Siedepunkte, die ja nur sozusagen zufällig herausgegriffene Punkte der ganzen Siedekurve bedeuten, auf hohen wissenschaftlichen Wert kaum Anspruch zu erheben.“ Eine Möglichkeit freilich war noch vorhanden, auf die man den relativ hohen Siedepunkt hätte zurück-

[1]) Dissertation, Technische Hochschule, München 1909.

[2]) W. Nerst und A. Hesse: Siede- und Schmelzpunkt u. s. w. Braunschweig 1893 S. 64. Vergl. übrigens auch die entsprechenden Konstanten des Hexamethylens und Benzols.

führen können; das Isokampfan konnte nämlich auch das doppelte Molekül besitzen. Zwar müßte dann wie bei den Hydrodikampfenen der Siedepunkt bei ca. 300° liegen[1]). Immerhin war es von Interesse die Molekulargröße des Isokampfans festzustellen.

Dampfdichtebestimmung nach V. Meyer:

Angewandte Substanz	0,0692 gr
Verdrängte Luft	12,8 ccm
Temperatur derselben	17,4°
Barometerstand	711 mm (18°)
Wasserdampftension	14,8 mm

$$\text{Dampfdichte } D = \frac{0{,}0692 \cdot 760\,(1 + 0{,}00367 \cdot 17{,}4)}{12{,}8\,(711 - 2{,}3 - 14{,}8) \cdot 0{,}001293}$$

Molekulargewicht $M = 141{,}98$.

Berechnet 138,18 für das einfache Molekül $C_{10}H_{18}$. Demnach besitzt das Isokampfan das Molekül $C_{10}H_{18}$.

Die Bestimmung des sp. Gewichts wurde in einem Flaschenpyknometer ausgeführt. Wegen der großen Kristallisationskraft des reinen Isokampfans bereitete das Füllen und Entleeren des Gefäßes nicht unerhebliche Schwierigkeiten.

Gewicht des Wassers	1,9969 gr
Temperatur desselben	19,2°
Gewicht des Isokampfans	1,6568 gr
Temperatur desselben	67,0°
Sp. Gewicht des Wassers bei 19,2°	0,99839

$$d_4^{67} = \frac{1{,}6568}{1{,}9969}\,(0{,}99839 - 0{,}0012)\left(1 + \frac{19{,}2 - 67}{40\,000}\right) + 0{,}0012$$

$$= 0{,}82757.$$

Da beim Füllen über freier Flamme erwärmt wurde, Nachwirkungsdilatationen also nicht ausgeschlossen waren, wurde nach Beendigung der Bestimmung nochmals das Wassergewicht festgestellt. Es konnte keine Änderung konstatiert werden.

Von besonderem Interesse war natürlich die Bestimmung der refraktometrischen Konstanten des festen Isokampfans. Zur Ausführung derselben mußte wegen der großen Flüchtigkeit des Materials in geschmolzenem Zustand der Heizkörper des Refraktometers mittels Gummiring in dem Glaszylinder abgedichtet werden.

[1]) Siehe die in der Einleitung zitierten Abhandlungen über Hydrodikampfen.

Temperatur:	Brechungsindex unk.:	Mit Korrektur für das Glasprisma:
73°	$n_D = 1{,}43969$	1,43986
67°	$n_D = 1{,}44171$	1,44186
66,5°	$n_D = 1{,}44191$	—
74,5°	$n_C = 1{,}43598$	—
74,5°	$n_F = 1{,}44389$	—
74,5°	$n_{G'} = 1{,}44841$	—
67,0°	$n_C = 1{,}43969$	1,43982
67,0°	$n_F = 1{,}44735$	1,44757
67,0°	$n_{G'} = 1{,}45212$	1,45239

Aus diesen Konstanten berechnet sich nach der von H. Lorentz[1]) und B. Lorenz[2]) entwickelten Formel die Molekularrefraktion und -dispersion[3]) für die verschiedenen Spektralfarben wie folgt:

Molekular-refraktion	Gefunden	Berechnet	Differenz
R_α	43,99	43,50	+ 0,49
R_γ	45,08	44,54	+ 0,54
R_D	43,96	43,93	+ 0,03
$R_\gamma - R_\alpha$	1,088	1,038	+ 0,05

Diskussion der erhaltenen Resultate.

Durch diese, sowie die S. 31 mitgeteilten Werte ist also der Beweis gelietert, daß wir es sowohl in der flüssigen wie in der festen Verbindung $C_{10}H_{18}$ mit einem gesättigten, bizyklischen Kohlenwasserstoff zu tun haben; denn bei dem Verhältnis Kohlenstoff : Wasserstoff, wie es hier vorliegt, ist eine monozyklische oder gar kettenförmige Anordnung der Kohlenstoffatome ohne Doppelbindung ausgeschlossen. Bemerkenswert scheint mir noch die Tatsache, daß die Werte für R_D und $R_\gamma - R_\alpha$ nahezu mit den theoretischen übereinstimmen oder sich doch jedenfalls innerhalb der Fehler-

[1]) Wiedemanns Annal. 9 S. 641 (1880).

[2]) Ebenda 11 S. 70 (1880).

[3]) Über den Wert dieser Konstante siehe K. Auwers und F. von der Heyden B. 42 S. 2407 (1909) und besonders K. Auwers und F. Eisenlohr B. 43 S. 825 (1910).

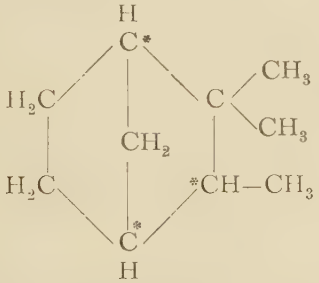
grenzen bewegen. Die Exaltationen, welche Brühl bei der Bestimmung der refraktometrischen Konstanten für das Kampfen erhielt[1]):

für R_α $+0{,}52$
R_D $+0{,}33$

sind also lediglich durch die semizyklische Doppelbindung des Kampfens veranlaßt und nicht etwa durch das eigentümliche bizyklische System in Übereinstimmung mit den Regeln, die Auwers und Eisenlohr jüngst in einer umfangreichen Arbeit über spektrochemische Konstitutionsbestimmung aufgestellt haben[2]).

Nun bleibt nur noch die Frage offen, wie es kommt, daß bei der Reduktion von Kampfen zwei isomere Kohlenwasserstoffe $C_{10}H_{18}$ erhalten werden. Die Lösung dieser Frage erfordert ein näheres Eingehen auf stereochemische Verhältnisse und eine Kritik der in der Literatur vertretenen Anschauungen über die Konfiguration bizyklischer Kohlenstoffsysteme.

Das Isokampfan



besitzt drei asymmetrische Kohlenstoffatome (mit Sternchen bezeichnet), müßte also nach der van t'Hoffschen Theorie in $2^3 = 8$ optisch aktiven und den dazu gehörenden vier Racemformen vorkommen. Die gewöhnliche Art der stereochemischen Darstellung von Ringgebilden[3]) liefert uns auch tatsächlich die vier Paare enantiomorpher Formen. „Es scheint aber, daß in einigen Fällen, in denen man nach der Konfigurationsformel zwei Reihen von Verbindungen erwarten könnte, nur eine der beiden tatsächlich existiert; für die andere dürfte ein zu großer Spannungsunterschied herrschen um sie stabil zu erhalten[4])."

[1]) B. 25 S. 163 (1892).

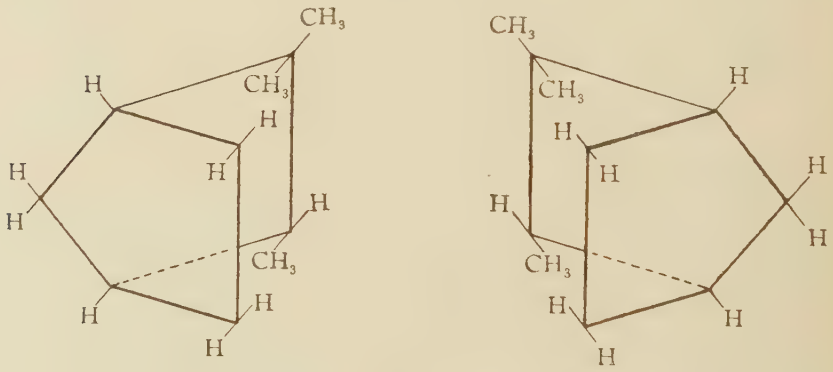
[2]) B. 43 S. 806 u. f. (1910). Vergl. auch Wallach, A. 347 S. 319 (1906).

[3]) Siehe V. Meyer-Jacobson, Lehrbuch der organischen Chemie, Bd. I, 1. Teil, II. Aufl. 1907, S. 112 u. f.

[4]) Stewart-Löffler, Stereochemie, Berlin 1909, S. 73.

Als erster hat O. Aschan 1895 ausgesprochen[1]), daß der Hexahydrobenzolring und die Brücke im Kampfermolekül in zwei zu einander senkrechten Ebenen liegen und daß außerdem im Falle der geringsten Spannung im Modell der Sechsring um die beiden asymmetrischen Kohlenstoffatome als Achse geknickt ist. Bei der Betrachtung dieses Modells ist es leicht einzusehen, warum vom Kampfer nur zwei anstatt der zu erwartenden vier optischen Isomeren bekannt sind. Im Jahre 1900 wies dann J. Bredt[2]), um einem Einwand van t'Hoffs zu begegnen, an Hand des Modelles darauf hin, daß hier eine Ausnahme von der van t'Hoffschen Regel vorliege. In ähnlichem Sinne äußerte sich Skraup[3]) über die Stereochemie bizyklischer Systeme. Die gegenteiligen Anschauungen Jacobsons[4]) sind von Bredt widerlegt worden, indem er zeigte, daß, wenn man sie beim Kampfer in absurdum durchführt, eine noch größere Anzahl von Isomeren zu erwarten ist als sie die van t'Hoffsche Therie fordert.

Wenden wir nun Aschans Prinzip auf das Isokampfan an, in dem wir ja ebenfalls eine Brücke zwischen zwei p-Kohlenstoffatomen haben, so zeigt es sich, daß nur vier Stereoisomere möglich sind, nämlich:



Endoformen[5]) (bezogen auf das alleinstehende Methyl).

---

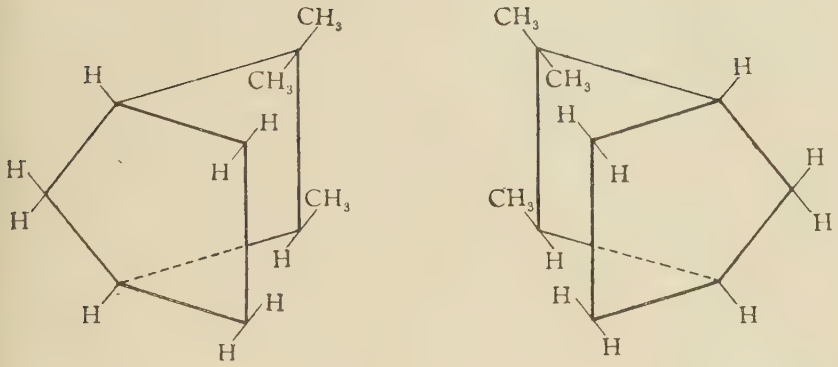
[1]) A. 316, S. 196 (1901) — Acta Soc. scientiae Fennicae tomus 21 Nr. 5 S. 1—227 (1895).

[2]) Auf der Naturforscherversammlung zu Aachen 1900. Vergl. ferner J. Bredt: Studie über die räumliche Konfiguration des Kampfers und einiger seiner wichtigsten Derivate. Leipzig 1905, S. 91 u. f. (Wüllnerfestschrift).

[3]) B. 35 S. 3981 (1902).

[4]) B. 35 S. 3984 (1902).

[5]) Nach der Bezeichnungsweise von Bredt l c.



Exoformen.

Wollte man auch die vier andern Formen am Modell darstellen, so müßten die die Brücke bildenden Valenzen eine S-förmige Krümmung annehmen, bezw. die beiden p-Kohlenstoffatome, welche die Brücke miteinander verbindet, nach innen gebogen werden, so daß eine starke Spannung im Hexamethylenring entstünde, was in Wirklichkeit wohl kaum möglich ist.

Aus der Tatsache nun, daß das reinere Kampfen (aus Isoborneol) nur ein Isokampfan, nämlich das feste, liefert, darf man den Schluß ziehen, daß das sogen. flüssige Isokampfan kein Stereoisomeres des festen ist, sondern einer Verunreinigung des Ausgangsmaterials, die ein ganz anderes Kohlenstoffskelett besitzen muß wie das Kampfen, seine Entstehung verdankt. Denn angenommen, die beschriebenen Isomeren wären die den obigen vier enantiomorphen Formen entsprechenden Racemkörper[1]), so wäre nicht einzusehen, warum nur aktives Kampfen (s. S. 17) die beiden Racemformen des Isokampfans liefern sollte, inaktives aber nicht[2]). Damit läßt sich auch der Widerspruch in den Angaben Sabatiers und Zelinskys erklären. Sabatier und Senderens gingen bei ihren Versuchen von einem schon bei 41° schmelzenden Kampfen aus, hatten also wahrscheinlich nur eine Lösung des festen Isokampfans in dem flüssigen Isomeren erhalten[3]), während Zelinsky jedenfalls dasselbe feste

[1]) Auch das flüssige $C_{10}H_{18}$ ist ja nahezu inaktiv.

[2]) Vergl. van t'Hoff: Die Lagerung der Atome im Raume. Braunschweig 1908, S. 61.

[3]) Sie identifizieren ihr Kampfenhydrür (A. ch. 1905. 8. série 4. tome p. 391) mit dem von Berthelot aus Pinen erhaltenen Kohlenwasserstoff $C_{10}H_{18}$ (Bl. 1869, tome XI. p. 18). Dies kann unmöglich richtig sein.

Isokampfan in Händen hatte wie ich. Die kleine Rechtsdrehung seines Präparates dürfte wohl durch eine geringe Verunreinigung mit unverändertem Kampfen verursacht worden sein.

Wahrscheinlich ist das „flüssige Isokampfan“ ein Hydrierungsprodukt des von Aschan[1]) entdeckten Pinolens. Dieses Terpen entsteht ja durch Chlorwasserstoffentziehung aus den das Pinenhydrochlorid begleitenden Hydrochloriden, dürfte also eine ständige Beimengung des technischen Kampfens sein. Eine Entscheidung durch oxydativen Abbau des flüssigen Isokampfans schien wenig Aussicht zu haben; dieses Produkt war ja nicht absolut frei von festem Isokampfan, hätte also bei der Oxydation auch die für das letztere charakteristischen Abbauprodukte geliefert.

Die Methode von S. Fokin liefert, wie meine Versuche zeigen, genau das gleiche Isokampfan wie die von Sabatier und Senderens, inaktives Ausgangsmaterial vorausgesetzt. Der Widerspruch, der bezüglich der beiden Schmelzpunkte (63°—64,5° und 87°) besteht, läßt sich demnach nur noch mit Hilfe optischer Isomorie erklären; Tavons Isokampfan muß ja optisch aktiv sein, wenn auch nichts darüber angegeben wird. Den Beweis für diese Anschauung zu erbringen war mir nicht möglich, da mir reines, optisch aktives Kampfen nicht zugänglich war.

Versuche zur weiteren Reduktion des Isokampfans.

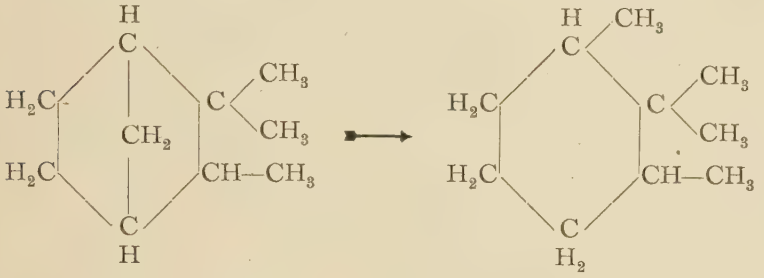
Seit Berthelots eingehenden Studien über die Einwirkung von Jodwasserstoffsäure auf zyklische Kohlenwasserstoffe bei höherer Temperatur und unter Druck[2]) wissen wir, daß diese im Grenzfall bis zu Methanabkömmlingen reduziert werden. Bizyklische Kohlenwasserstoffe aber werden zunächst unter Brückensprengung in monozyklische umgewandelt. So erhielt Berthelot aus Pinen und Kampfen unter gewissen Bedingungen Verbindungen von der Zusammensetzung $C_{10}H_{20}$[3]). Über die Konstitution derselben ist zwar nichts näheres angegeben; wir müssen aber in ihnen monozyklische, hydroaromatische Kohlenwasserstoffe annehmen. Zweifelsohne durchläuft

[1]) B. 40 S. 2750 (1907).

[2]) M. Berthelot, J. 1868 und 1869. M. Berthelot, Bl. 1868 und 1869.

[3]) M. Berthelot, J. 1869 S. 333. — Bl. 1869 nouv. série t. XI. p. 18. Vergl. auch v. Baeyer A. 155 S. 276 (1870). Orlow ЖК 1883 I S. 44 und B. 16 S. 799 (1883).

dabei die Reduktion als Zwischenstufe das Pinan und Isokampfan. Es war daher zu erwarten, daß man vom Isokampfan ausgehend durch Behandlung mit Jodwasserstoff bei höherer Temperatur und unter Druck zu einem Isomeren des Hexahydrocymols gelangt, wie es folgende Formeln veranschaulichen:



5 gr Isokampfan (F.P. 48°—52°) wurden zusammen mit 1 gr rotem Phosphor und 10 gr rauchender Jodwasserstoffsäure (sp. G. 1,93) eingeschmolzen und etappenweise erhitzt:

$2^1/_2{}^h$ auf 180°. Vorsichtshalber öffnete ich dann das Rohr und ließ den Überdruck heraus. Der Inhalt war unverändert.

5^h auf 210°. Der Inhalt war flüssig und in zwei Schichten geteilt, erstarrte jedoch schon beim Eintauchen in Eis.

7^h auf 220°—225°. Diesmal blieb das Reaktionsprodukt auch beim Abkühlen mit Eis flüssig.

Es wurde nun in Äther aufgenommen, mit Wasser mehrmals gewaschen, getrocknet und nach dem Verdampfen des Äthers fraktioniert. Die Temperatur stieg rasch; die Hauptmenge ging bei 162°—163° über, stark durch Jod violett gefärbt, und wurde zum Teil fest. Eine Probe davon auf Ton gründlich abgepreßt wurde vollständig farblos und schmolz bei 50°—53°, war also unverändertes Isokampfan.

Bei einem zweiten Versuch ging ich mit der Temperatur bis auf 260° (3^h 230°, 6^h 260°) jedoch mit dem gleichen negativen Resultate, dann bis 270°—280° (3^h 230°—240°, 10^h 270°—280°). Diesmal hatte sich reichlich Jod abgeschieden. Das Reaktionsprodukt blieb auch nach dem Herausgießen in einen Scheidetrichter flüssig und zeigte einen intensiven Petroleumgeruch. Nach dem üblichen Waschen mit Wasser und Natronlauge wurde es mit geschmolzenem Chlorkalzium getrocknet und stellte schließlich eine farblose Flüssig-

keit mit schwach bläulicher Fluoreszenz dar. Die fraktionierte Destillation ergab bei ganz stetigem Ansteigen des Thermometers:

I. Fraktion: 158°—163° 2,3 gr (713 mm),
II. Fraktion: 163°—170° 2,3 gr.

Beide Fraktionen waren schwach rosa gefärbt und erstarrten nicht beim Eintauchen in Eiswasser.

Die Analyse sollte entscheiden, ob ein aliphatischer oder zyklischer Kohlenwasserstoff vorlag:

I. 0,4331 gr Substanz der I. Fraktion gaben 0,5197 gr H_2O, 1,3663 gr CO_2.
II. 0,2414 gr Substanz der II. Fraktion gaben 0,2899 gr H_2O, 0,7618 gr CO_2.

	I	II	$C_{10}H_{18}$	$C_{10}H_{20}$
C	86,04	86,06	86,84	85,59
H	13,42	13,43	13,16	14,41
Summe	99,46	99,49		

Die zu niedrige Summe der Prozentzahlen wies darauf hin, daß das Reduktionsprodukt entweder noch Halogen gebunden enthielt oder feucht war. Eine Probe nach Carius auf Jod untersucht gab jedoch nur eine schwache Opaleszenz. Dagegen entwickelte metallisches Natrium allerdings erst beim Erwärmen und träge Wasserstoff. Nach dem Aufhören der Gasentwicklung wurden beide Teile vereint einer neuen sorgfältigen Fraktionierung unterworfen (707 mm)

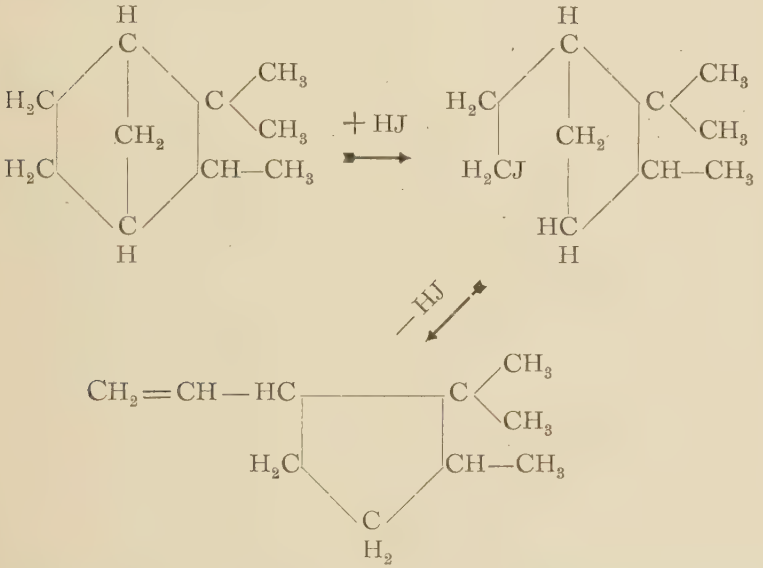
I. Fraktion: 158°—162,5°.
II. Fraktion: 162,5°—165°.
III. Fraktion: 165°—170°.

Keine der drei Fraktionen erstarrte in einer Kältemischung.

Analyse von III: 0,1876 gr Substanz 0,5981 gr CO_2, 0,2206 gr H_2O.
Analyse von I: 0,2194 gr Substanz 0,6972 gr CO_2, 0,2687 gr H_2O.

Berechnet für $C_{10}H_{18}$ 86,84% C 13,16% H.
Gefunden „III“ 86,95% C 13,15% H 100,10%.
„I“ 86,67% C 13,70% H 100,37%.

Der Wasserstoffwert in der Analyse der I. Fraktion zeigt zwar einen kleinen Anstieg, aber eine Reduktion war wieder nicht eingetreten. Trotzdem mußte man aber annehmen, daß das Ausgangsmaterial verändert war, da es einen ausgesprochenen Petroleumgeruch zeigte. Es drängte sich also der Gedanke auf, daß das Isokampfan durch die Behandlung mit Jodwasserstoffsäure unter Druck lediglich isomerisiert wird derart, daß an irgend einer Stelle des Pentoceansystems Sprengung unter Anlagerung der Bestandteile des Jodwasserstoffs stattfindet und sich dann in zweiter Linie Jodwasserstoff unter Bildung einer neuen Brücke oder einer Doppelbindung wieder abspaltet etwa in folgender Weise:



Eine solche Doppelbindung hätte sich jedoch leicht auf chemischem und physikalischem Weg nachweisen lassen sollen. Das Baeyersche Reagens wirkte auch nach längerem Schütteln überhaupt nicht ein. Brom wurde in Chloroformlösung auch nicht addiert, selbst in der Wärme nicht. Da aber diese Versuche das Vorhandensein einer Doppelbindung noch lange nicht ausschließen[1]), wurde auch noch die Molekularrefraktion bestimmt:

[1]) Nach Komppa (A. 368 S. 151 [1909]) entfärbt z. B. 2,2 Dimethyl — 5 zyklopenten — 1,3 dikarbonsäure Bromlösung nicht. Vergl. auch F. Straus und A. Ackermann B. 42 S. 1804 (1909).

Fraktion I. $n_D = 1{,}44758$
$n_C = 1{,}44523$
$n_F = 1{,}45377$
$n_{G'} = 1{,}45880$
} bei 19,5°.
$d_4^{20} = 0{,}8277$ [1]).
Daraus $R_D = 44{,}66$.

Fraktion II. $n_D = 1{,}45468$ bei 2,0°.
$n_C = 1{,}45196$
$n_F = 1{,}46077$
$n_{G'} = 1{,}46506$
} bei 20,3°.
$d_4^{20} = 0{,}8344$ (Flaschenpyknometer).
Daraus $R_D = 44{,}90$.

Berechnet für $C_{10}H_{18} = 43{,}93$, für $C_{10}H_{18}\overline{F} = 45{,}64$.

Das Ansteigen der Molekularrefraktion weist auf eine Doppelbindung hin.

Zum Zwecke einer endgültigen Reduktion wurden noch zahlreiche Versuche unternommen. Einmal wurde ein größerer Überschuß von Jodwasserstoffsäure angewandt und dann wurde die Temperatur gesteigert. So wurde z. B. einmal 3 gr Isokampfan, 9 gr Jodwasserstoffsäure (1,96 sp. Gewicht) und 1,2 gr roter Phosphor zunächst auf 220° erhitzt und nachdem der Überdruck herausgelassen war, auf 295°—300° 7—8^h lang. Ein aus dem Reaktionsprodukt gewonnener Vorlauf vom K.P. 160,5°—161,5° gab folgende Analysenzahlen:

0,1518 gr Substanz 0,4832 gr CO_2,
0,1845 gr H_2O.
Berechnet für $C_{10}H_{18}$: 86,84% C 13,16% H.
Gefundeu: 86,81% C 13,60% H.

Bei dieser zweiten Reihe von Reduktionsversuchen wurden noch schlechtere Resultate erzielt als bei der ersten Reihe. Schuld daran konnte nur der Umstand haben, daß diesmal eine frische, durch ausgeschiedenes Jod noch nicht braun gefärbte Jodwasserstoffsäure verwendet wurde, während für die früheren Versuche eine dunkelbraun

[1]) Diese Konstante wurde mittels eines kleinen aus einem Kapillarrohre gefertigten Sprengelschen Pyknometers gemessen, das nur ca. 0,6 gr Wasser faßte. Die Bestimmung kann also auf große Genauigkeit keinen Anspruch machen. Immerhin beträgt der Fehler, wenn ein zweimaliger Wägefehler von von 0,5 mgr im selben Sinne als Grenze angenommen wird, nicht mehr als ±0,25% des gefundenen Wertes.

gefärbte diente. Dies führte mich dazu in der Jodwasserstoffsäure von vornherein Jod aufzulösen, gestützt auf eine Angabe v. Baeyers[1]). 5 gr Isokampfan, 12 gr Jodwasserstoffsäure, 1 gr roter Phosphor und 1 gr Jod wurden in einer Bombe erhitzt 3^h auf 230^0 (geöffnet und den Druck herausgelassen) 10^h auf 280^0—290^0

5^h auf 290^0—300^0

4^h auf 300^0—310^0.

Das flüssige Reaktionsprodukt reinigte ich wie früher und destillierte über Natrium (715 mm).

—148^0 ein Tropfen

I. 148^0—162^0 lieferte für sich fraktioniert a) 130^0—134^0 b) 140^0—155^0

II. 162^0—180^0 lieferte für sich fraktioniert a) 155^0—163^0 b) 163^0—170^0

Analyse von Ib: 0,1850 gr Substanz 0,5900 gr CO_2,
0,2154 gr H_2O.
Gefunden: 86,98% C 13,03% H.

Um nun zu ermitteln, ob durch weitere Behandlung mit Jodwasserstoff ohne Zusatz von Phosphor diese Körper noch verändert werden, schloß ich von IIa und Ib 1 gr mit 14 gr Jodwasserstoffsäure (also einem großen Überschuß), in der 1 gr Jod aufgelöst war, ein, nachdem bei einem ähnlichen Versuch der größte Teil von IIa durch Explosion zu Verlust gegangen war. Es wurde

8—9^h auf 240^0—250^0

5^h auf 290^0—295^0 erhitzt.

Beim Öffnen des Rohres war der Überdruck verhältnismäßig schwach. Die entweichenden Gase brannten unter Bildung einer Stichflamme, was nur dadurch zu erklären war, daß ein kleiner Teil des Isokampfans vollständig aufgespalten wurde unter Bildung gasförmiger Glieder der Methanreihe, oder daß daraus Methylgruppen als Jodmethyl abgespalten wurden. Letzteres ist ziemlich unwahrscheinlich, da sich in den Verbrennungsprodukten der Stichflamme nur CO_2 aber kein Jod nachweisen ließ. Das Reaktionsprodukt besaß die gleichen Eigenschaften wie früher und zerfiel beim Destillieren in zwei gleich große Fraktionen:

1. 143^0—153^0
2. 153^0—163^0

[1]) B. 2 S. 21 (1869). Daß bei der Isomerisierung der Naphtene Halogensubstitutionsprodukte eine wichtige Rolle spielen, ist ja eine bekannte Tatsache. Markownikoff, B. 30 S. 1225 (1897).

ging also fast genau innerhalb derselben Grenzen über, wie das Ausgangsmaterial. Ein kleiner brauner Rückstand glich wegen seiner lebhaften grüngelben Fluoreszenz gewöhnlichem Maschinenöl.

Schließlich versuchte ich noch, ob man durch die gleiche Behandlung noch unveränderten Isokampfans zu denselben Kohlenwasserstoffen gelangt. Die Fraktionierung des Reaktionsproduktes bei 720 mm ergab: Vorlauf: 154,5°—157,5°

Hauptfraktion: 157,5°—160,5°.

Geringe Mengen eines fluoreszierenden Rückstandes.

Die Eigenschaften dieser Produkte waren die gleichen wie die der oben beschriebenen. Sp. G. der Hauptfraktion

$$d_4^{20} = 0{,}8344.$$

Analyse: 0,1693 gr Substanz gaben 0,5402 gr CO_2,
0,1974 gr H_2O.

Berechnet für $C_{10}H_{18}$: 86,84% C 13,16% H.
„ „ C_9H_{16}: 86,98% C 13,02% H.
Gefunden: 87,02% C 13,04% H.

Da nun schon drei Analysen für die Formel C_9H_{16} sprachen, war der Gedanke nicht von der Hand zu weisen, daß aus dem Isokampfan eine Methylgruppe als CH_3J abgespalten wurde. Ich bestimmte daher noch Molekulargewicht und -refraktion:

Dampfdichte nach V. Meyer: (in siedendem Naphtalin)

I. 0,0560 gr Substanz verdrängten 10,45 ccm Luft über Wasser von 16,9° gemessen bei 718,0 mm Barometerstand. Daraus

$$D = \frac{0{,}0560 \cdot 760 \cdot (1 + 0{,}00367 \cdot 16{,}9)}{10{,}45 \cdot 701{,}6 \cdot 0{,}001293}$$

$$= 4{,}768. \quad M = 4{,}768 \cdot 28{,}95 = \underline{138{,}0.}$$

II. 0,0536 gr Substanz verdrängten 10,2 ccm Luft von 17,5° bei 711 mm Druck. Daraus

$$D = \frac{0{,}0536 \cdot 760 \cdot (1 + 0{,}00367 \cdot 17{,}5)}{10{,}2\,(711 - 2{,}3 - 14{,}8) \cdot 0{,}001293}$$

$$= 4{,}736. \quad M = 4{,}736 \cdot 28{,}95 = \underline{137{,}1.}$$

Berechnet für $C_{10}H_{18} = \underline{138{,}2.}$
„ „ $C_9H_{16} = 124{,}2.$

Brechungsindex $n_D^{20,2} = 1{,}45893.$
Sp. Gew. $d_4^{20} = 0{,}8344.$
Molekularrefr. $R_D = 45{,}26.$
Berechnet für C_9H_{16} 39,33.

Die oben gemachte Annahme wurde damit hinfällig.

Es bleibt also in der Tat keine andere Erklärung über als anzunehmen, daß festes Isokampfan bei der Behandlung mit Jodwasserstoff unter Druck isomerisiert, nicht aber weiter hydriert wird. Wahrscheinlich geht das Pentoceansystem in ein anderes über, vielleicht in ein in der Seitenkette ungesättigtes Pentamethylenderivat. Das entstehende Produkt ist außerdem kein einheitlicher Körper, worauf schon die ziemlich beträchtlichen Unterschiede in den physikalischen Konstanten hindeuten. Das Plus an Kohlenstoff und Minus an Wasserstoff in den letzten drei Analysen dürfte wohl daraus zu erklären sein, daß das Isokampfan bei obiger Behandlung in geringem Betrage eine tiefer greifende Veränderung erleidet. Es kann dabei ebenso, wie von Orloff[1]) für das Pinen nachgewiesen wurde, Toluol, Isoxylol u. s. w. entstehen. Jedenfalls aber zeigen diese Reduktionsversuche, wie beständig die Brücke zwischen den Parakohlenstoffatomen in einem gesättigten, bizyklischen Kohlenwasserstoff ist gegen sonst so energisch wirkende Reagentien wie Jodwasserstoff. Es wäre interessant noch andere Kohlenwasserstoffe mit einer p-Brücke auf ihr Verhalten zu Jodwasserstoff zu untersuchen, z. B. das symmetrische Kampfan oder das Fenchan.

Oxydation des Isokampfans mit Kaliumpermanganat.

„Il (l'hydrure de camphène) s'oxyde lentement au contact d'acide nitrique et même à l'air, en brunissant peu à peu", nach der Angabe Sabatiers[2]). Von einer Oxydation des flüssigen und festen Isokampfans an der Luft habe ich nicht nur nicht das geringste konstatieren können, sondern im Gegenteil festgestellt, daß es gegen alle gebräuchlichen Oxydationsmittel ganz abnorm widerstandsfähig ist.

Chromtrioxyd muss in Eisessiglösung mit Isokampfan ungefähr $^1/_4$ h lang auf kochendem Wasserbad digeriert werden, bis allmählich Farbenumschlag in Grün erfolgt. Mit etwas Benzol verflüssigt und mit wässeriger Permanganatlösung bei der Siedetemperatur des Benzols geschüttelt, wird der Kohlenwasserstoff nur äußerst träge angegriffen. Acetonpermanganatlösung wirkt auch bei ihrer Siedetemperatur nicht auf Isokampfan ein. Sowie man aber mit Wasser etwas verdünnt und alkalisch macht, wird Aceton oxydiert. Am

[1]) Ж 1883 I S. 44 und B. 16 S. 799 (1883). Vergl. auch W. Markownikoff, B. 30 S. 1214 (1897).

[2]) C. r. 132 S. 1256 (1901).

günstigsten noch verläuft die Oxydation, wenn man das Isokampfan in 50%iger Essigsäure löst und fein gepulvertes Permanganat einträgt.

Durch einen kleinen Vorversuch orientierte ich mich über den Verlauf der Oxydation, die dabei entstehenden Produkte und deren zweckmäßigste Trennung.

Dann wurden 10 gr Isokampfan in einem geräumigen Rundkolben in 50%iger Essigsäure gelöst und mit etwas fein pulverisiertem Permanganat versetzt. Ich versah nun den Kolben mit einem Walterkühler und setzte ihn auf ein siedendes Wasserbad bis die Reaktion in Gang kam. Es macht sich dies durch eine schwache Kohlendioxydentwicklung bemerkbar. Dann setzte ich ohne äußere Wärmezufuhr den Rest des Permanganats (im ganzen 23 gr entsprechend drei Atomen Sauerstoff) in solchem Tempo zu, dass die Reaktion durch die dabei entwickelte Wärme von selbst in Gang erhalten wurde. Schließlich erwärmte ich noch 2 h auf dem Wasserbad. Nach der Zugabe von konzentrierter Natronlauge bis zur schwach alkalischen Reaktion blies ich mit Wasserdampf ab und beobachtete dabei, daß die zuerst übergehenden, also flüchtigsten Anteile des Reaktionsproduktes intensiv nach Kampfer rochen, während der zweite Teil Aussehen und Geruch des Isokampfans besaß und nur durch langes Destillieren aus der etwa 2,5 l betragenden Flüssigkeitsmenge vollständig überzutreiben war.

Beide Oxydationsprodukte wurden vom wässerigen Destillat abfiltriert, auf Ton abgepreßt und in geschmolzenem Zustand mit Natriumsulfat getrocknet.

Oxydationsprodukt I F.P. 49°—53° Ausbeute ca. 1,5 gr.
0,1919 gr Substanz gaben 0,5829 gr CO_2,
0,2088 gr H_2O.

Oxydationsprodukt II F.P. 54°—58° Ausbeute ca. 1,5 gr.
0,2180 gr Substanz gaben 0,6941 gr CO_2.
0,2564 gr H_2O.

	I	II	$C_{10}H_{18}$
C	82,84	86,83	86,84
H	12,17	13,16	13,16
Summe	95,01	99,99	

Es durfte also angenommen werden, daß der flüchtigste Teil der Oxydationsprodukte sauerstoffhaltig ist, während Produkt II weiter nichts ist als unverändertes Ausgangsmaterial.

Von Produkt I wurde 1 gr in Alkohol gelöst, dazu eine konzentrierte wässrige Lösung von 0,5 gr Hydroxylaminchlorhydrat und 0,38 gr Soda gegeben. Erwärmung trat nicht ein. Nachdem wieder Lösung durch Alkoholzusatz erfolgt war, wurde $^1/_2{}^h$ am Rückflußkühler erhitzt, mit 2 ccm verdünnter Natronlauge alkalisch gemacht und mit Wasser verdünnt. Es schied sich ein fester weißer Körper ab, der nach dem Trocknen bei 55°—57° schmolz und sich auch sonst als Isokampfan erwies. Das alkalische Filtrat wurde ausgeäthert und in den wässerigen Teil Kohlendioxyd eingeleitet, wobei nichts ausfiel. Dagegen hinterließ der ätherische Auszug nach dem Verdunsten des Äthers einen stickstoffhaltigen Körper, der sich durch seine Löslichkeit in Alkalilauge und Fällbarkeit mit Kohlendioxyd als Oxim zu erkennen gab. Es bildete eine farblose zähe Masse, die selbst nach Monate langem Stehen nicht fest wurde.

Aus dem wässerigen Destillate ließen sich durch Ausäthern ca. 0,5 gr eines schwach gelb gefärbten Öles mit Kampfergeruch gewinnen. Ich versuchte daraus ein Semikarbazon herzustellen in der Annahme, dieses müsse gemäß der allgemeinen Eigenschaft der Semikarbazone, höher zu schmelzen als die Oxime, fest sein. Die alkoholische Lösung des Oxydationsproduktes wurde also in der Kälte zu einer wässerigen Lösung von 0,4 gr Semikarbazidchlorhydrat und dazu eine alkoholische Lösung von 0,35 gr essigsauren Kalis gegeben. Nach dem Stehen über Nacht und Verdünnen mit Wasser fiel ein Öl aus, das rasch erstarrte. Beim Erwärmen löste sich das Semikarbazon wieder und kristallisierte beim Erkalten in schönen, farblosen Blättchen aus. Ausbeute: 0,1 gr, F. P. 200°—205° unscharf.

Der Rückstand der Wasserdampfdestillation wurde durch Filtrieren vom Manganschlamm befreit. Nach dem Trocknen wurde eine Probe des Mangansuperoxyds auf dem Platinblech erhitzt. Organische Substanz war keine mehr vorhanden. Das alkalische Filtrat wurde mit Schwefelsäure angesäuert und neunmal ausgeäthert. Nach dem Abdestillieren des Äthers hinterblieb eine honigartige, gelbe Masse, die stark nach Essigsäure roch. Durch Stehen im Vakuum neben Ätzkali konnte letztere leicht entfernt werden. Der Rückstand erstarrte aber erst nach einigen Tagen und energischem Reiben der Gefäßwände. Dieses Produkt löste sich langsam in

Sodalösung und konnte durch Ansäuern seiner Lösung wieder ausgefällt werden. Es lag also eine Säure vor. Ich kristallisierte sie nach dem Abpressen auf Ton aus wenig Alkohol und viel Wasser um und erhielt sie so in farblosen, schönen Nadeln, die oft zu federartigen Gebilden verwachsen waren. Nach dem Trocknen über Schwefelsäure zeigte sie F. P. 86°—88°; Ausbeute: 0,35 gr.

Schließlich wurde noch der Rückstand der Wasserdampfdestillation wiederholt mit Salzsäure eingedampft und dann mit absolutem Alkohol am Rückflußkühler ausgezogen. Der Alkohol hinterließ nach dem Verdampfen aber nur Spuren von essigsaurem Natrium.

Rechnet man die einzelnen Oxydationsprodukte zusammen, so ergibt sich, daß von den 10 gr Isokampfan ca. 6 gr einfach verloren gingen. Unmöglich konnte diese ganze Menge zu Kohlendioxyd verbrannt worden sein. Ich suchte daher, soweit dies bei der großen Flüchtigkeit überhaupt möglich ist, eine Oxydation annähernd quantitativ durchzuführen.

Zu diesem Zwecke versah ich einen weithalsigen Rundkolben mit einem T-Rohr, dessen einer Arm bis auf den Boden des Gefäßes reichte und ein Thermometer aufnahm. Der andere kürzere Arm trug ein Natronkalkrohr und war durch Schlauch und Quetschhahn verschließbar. Außerdem trug der Stopfen ein kurzes, weites Rohrstück, an dem mittels Gummischlauch eine Birne mit Permanganat hing (durch Quetschhahn abschließbar), und einen Vorstoß, in den ein Rückflußkühler eingesetzt war. An den Kühler war luftdicht angeschlossen eine Wulffsche und eine Volhardsche Flasche. Den Abschluß bildete ein Röhrchen mit Ätzkali und ein großer Aspirator. Angenommen, es würde bei der Oxydation die Hälfte des Isokampfans, also 5 gr zu Kohlendioxyd verbrannt, so entstünden 16 gr CO_2. Ich löste daher 100 gr $BaCl_2 \cdot 2H_2O$ in $^1/_2$ l Wasser, setzte die entsprechende Menge Ammoniak, nämlich 167,5 ccm (sp. G. 0,965) zu und brachte es rasch in die Absorptionsgefäße. Die Oxydation wurde mit 32 gr Permanganat (= 4 Atomen Sauerstoff) und 10 gr Isokampfan gelöst in 200 ccm 50%iger Essigsäure ausgeführt. In etwa 1^h war alles Permanganat zugegeben. Die Kohlendioxydentwicklung begann bei ca. 70°. Schließlich stieg jedoch die Temperatur bis auf 110°. Als die starke Wärmeentwicklung nachgelassen hatte, erwärmte ich noch auf dem Wasserbad unter Luftdurchsaugen bis zum Aufhören der Kohlendioxydentwicklung. Die Absorptionsflaschen standen verschlossen über Nacht:

$BaCO_3$ rasch abgesaugt, gewaschen, getrocknet und geglüht 15,7602 gr = 3,512 gr CO_2 entsprechend 1,103 gr $C_{10}H_{18}$.

Ferner wurden nach den früher beschriebenen Trennungsmethoden gewonnen: unverändertes

Isokampfan F. P. 57°	5,85 gr $C_{10}H_{18}$
Semikarbazon F. P. 195°—200° 0,67 gr. Unter der Annahme der Formel $C_{10}H_{17}N_3O$ entsprechend	0,47 gr $C_{10}H_{18}$
Säure F. P. 91°—92° 0,5 gr, für die später die Formel $C_{10}H_{16}O_2$ bewiesen werden wird, entsprechend	0,41 gr $C_{10}H_{18}$
	7,83 gr $C_{10}H_{18}$

Es bleibt also immer noch ein Verlust von etwa 2 gr. Auffallend war bei dieser Oxydation die grosse Menge unveränderten Isokampfans und die verhältnismässig noch schlechtere Ausbeute an Oxydationsprodukten. Da möglicherweise bei niederer Temperatur die Oxydation günstiger verlief, führte ich sie schließlich noch unter gemäßigteren Reaktionsbedingungen durch.

10 gr Isokampfan wurden wie früher in 200 ccm Essigsäure gelöst und durch ganz langsame Zugabe von 36 gr Permanganat (= 4 Atomen Sauerstoff) bei 50°—60° unter ständigem Rühren mit der Turbine oxydiert, was ungefähr 9 h dauerte. Selbsterwärmung und Kohlendioxydentwicklung trat diesmal nicht ein. Die Ausbeuten aber fielen, trotzdem die Säure mit Äther im Hagemannschen Extraktionsapparat für Flüssigkeiten ausgezogen wurde, auch nicht viel besser aus.

A. Die neutralen Oxydationsprodukte.

Aus dem wässerigen Destillate der Wasserdampfdestillation durch Extraktion mit Äther gewonnen, bildeten sie ein schwach gelb gefärbtes, stark nach Kampfer riechendes Öl. Eine Siedepunktsbestimmung nach Siwoloboff unter gewöhnlichem Druck zeigte, daß es sich bei 160° zu bräunen beginnt und gegen 200° unter lebhafter Zersetzung siedet. Ein Oxim konnte bis jetzt in fester Form nicht erhalten werden, dagegen, wie schon oben beschrieben, ein Semikarbazon. Der Schmelzpunkt desselben schwankte je nach der Darstellung zwischen 195° und 202°. Zum Umkristallisieren eignete sich am besten wässeriger Alkohol. Das reinste auf diese Weise erhaltene Präparat bildete ziemlich grosse, farblose Blättchen, die

Wetzsteinform zeigten und an einer Spitze schräg zugeschärft waren. F. P. 200°—201° unter schwacher Gasentwicklung. Aus einer Mutterlauge ließ sich eine zweite Kristallisation erhalten, die bei 216° schmolz und auch nicht mehr die charakteristische Kristallform des obigen Semikarbazons zeigte. Dieser zweite Körper ließ sich aus heissem Wasser umkristallisieren und wurde so in Form kleiner weißer Blättchen von F. P. 218° gewonnen. Wahrscheinlich liegt hier das Semikarbazon des Kampfenilons vor, dessen Schmelzpunkt von Jagelki zu 220°—222° angegeben wird[1]).

Ferner machte ich die Beobachtung, dass beim Wiederlösen des rohen Semikarbazons in Alkohol ein geringer, sandiger Rückstand (kleine rechteckige Kristalle) blieb, der in Alkohol fast unlöslich war. Nach dem Abfiltrieren überzeugte ich mich davon, daß er organischer Natur war. F. P. 252° unter Aufschäumen und Braunfärbung. Den gleichen Körper, der ein Umwandlungsprodukt des Semikarbazidchlorhydrates zu sein scheint, erhielt auch E. Scheller bei der Darstellung vom Semikarbazon des n-Hexan-2,5-ketols[2]).

Ein Trockenversuch im Toluolbad zeigte, daß das Semikarbazon vom F. P. 201°—202° kein Kristallwasser beziehungsweise keinen Kristallalkohol enthielt.

Analysen und Stickstoffbestimmungen eines bei 198°—199° schmezenden Präparates:

I. 0,1187 gr Substanz gaben 0,2694 gr CO_2,
0,1005 gr H_2O.

II. 0,1582 gr Substanz gaben 0,3595 gr CO_2,
0,1314 gr H_2O.

III. 0,1060 gr Substanz gaben 20,7 ccm Stickstoff von 18,8° bei 706 mm Druck gemessen über 33%iger Kalilauge.

IV. 0,1410 gr Substanz gaben 27,2 ccm Stickstoff von 18,5° bei 721 mm Druck.

Analysen und Stickstoffbestimmungen eines bei 199°—200° schmelzenden Präparates:

V. 0,1504 gr Substanz gaben 0,3456 gr CO_2,
0,1316 gr H_2O.

VI. 0,1996 gr Substanz gaben 37,3 ccm Stickstoff von 19,8° bei 717 mm gemessen über 28% Kalilauge.

[1]) B. 32 S. 1499 (1899).

[2]) Dissertation, Technische Hochschule München 1907 S. 25.

Analyse des reinsten Präparates F.P. 201°—202°:

VII. 0,1154 gr Substanz gaben 0,2666 gr CO_2,
0,1046 gr H_2O.

	I	II	III	IV	V	VI	VII	$C_{11}H_{19}N_3O$	$C_{10}H_{17}N_3O$
C	61,90	61,98	—	—	62,67	—	63,00	63,10	61,49
H	9,47	9,29	—	—	9,79	—	10,14	9,22	8,80
N	—	—	20,83	21,04	—	20,12	—	20,08	21,52

Die Werte der drei letzten Bestimmungen stimmen also ziemlich gut mit den theoretischen für die Verbindung $C_{11}H_{19}N_3O$ überein. Die zu niedrigen Kohlenstoff- und zu hohen Stickstoffzahlen der ersten vier Analysen haben ihren Grund in einer Verunreinigung mit dem Körper vom Zersetzungspunkt 252°, dessen hohen Stickstoffgehalt E. Scheller[1]) nachgewiesen hat. Die Verbindung $C_{11}H_{19}N_3O$ ist aber nichts anderes als das Semikarbazon des Kampfenilanaldehydes.

Zum Zwecke der Identifizierung stellte ich dieses bisher nicht bekannte Semikarbazon dar. Es war zwar schon von Jagelki[2]) versucht worden zu diesem Derivat zu gelangen; merkwürdigerweise ist es ihm aber nicht gelungen das Semikarbazon in fester Form zu gewinnen, obwohl er sicherlich von reinem Aldehyd ausging.

2 gr Kampfenilanaldehyd[3]) wurden in Alkohol gelöst, mit 1,26 gr Semikarbazidchlorhydrat in wässeriger Lösung und 1,3 gr Kaliumazetat in alkoholischer Lösung versetzt, über Nacht ver-

---

[1]) l. c.

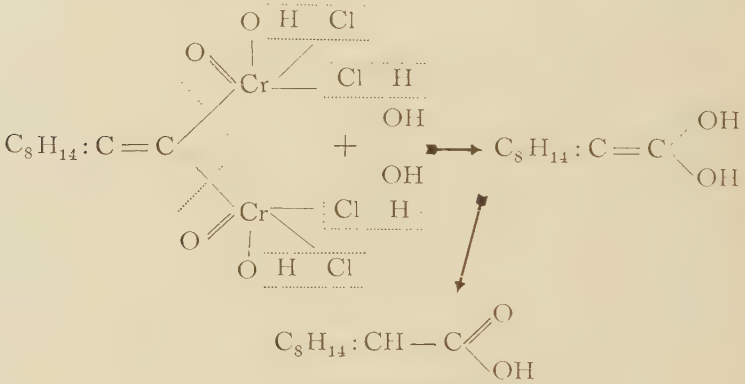
[2]) Dissertation, Universität Rostock 1897.

[3]) Dieses Präparat wurde nach den Angaben von Bredt und Jagelki (A. 310 S. 114 [1899]) von Herrn cand. chem. S. März hergestellt und mir in liebenswürdigster Weise überlassen. Bei dieser Gelegenheit möchte ich darauf hinweisen, daß sich die Étardsche beziehungsweise Bredtsche Anschauung nicht ohne weiteres auf die neue Wagnersche Kampfenformel übertragen läßt. Man könnte annehmen, daß je ein Kampfenmolekül nicht nur mit zwei Molekülen Chromylchlorid, wie bisher angenommen, eine Doppelverbindung liefert, sondern auch mit einem. In der Tat sprechen die von Bredt und Jagelki (l. c.) angegebenen Analysenresultate nicht gerade gegen diese Annahme:

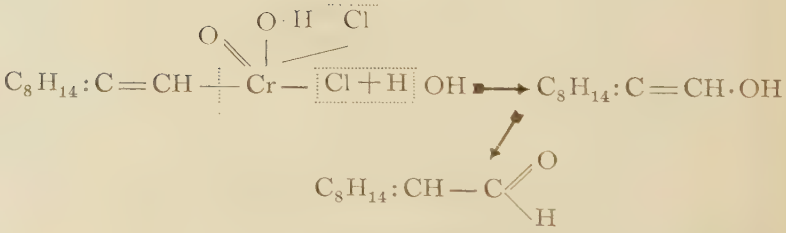
Gefunden: 23,07 % Cr und 21,40 % Cr.
Berechnet für $C_{10}H_{16}$ 2 (CrO_2Cl_2) 23,32 % Cr.
„ „ $C_{10}H_{16}$ (CrO_2Cl_2) 17,87 % Cr.

schlossen stehen gelassen und dann zur Vollendung der Reaktion $^1/_2$ h am Rückflusskühler gekocht. Das Kondensationsprodukt fällte ich nach dem Abdestillieren des überschüssigen Alkohols mit Wasser aus und kristallisierte es aus wässerigem Alkohol um. Ausbeute 2 gr (Theorie 2,75 gr).

Außerdem hat man bei der amorphen Beschaffenheit dieser Doppelverbindungen gar keine Gewähr für ihre Einheitlichkeit. Die Zersetzung mit Wasser würde dann folgendermaßen verlaufen:



Kampfenilansäure



Kampfenilanaldehyd.

Über die hier gebrachte Formulierung der Doppelverbindung und über die Art ihrer Zersetzung siehe Dr. G. Rohde: „Das Chromylchlorid und die Étardsche Reaktion", Sammlung chemischer und chemisch-technischer Vorträge B. Ahrens 1901 S. 264.

Diese Erklärungsweise würde auch in Einklang stehen mit der Tatsache, daß bei der Étardschen Reaktion neben dem Aldehyd Kampfenilansäure und nicht die zu erwartende Isokampfenilansäure auftritt — Bredt und Jagelki haben ja gezeigt, daß der Kampfenilanaldehyd unter dem Einfluß von Oxydationsmitteln (Permanganat, Chromsäure) in Isokampfenilansäure übergeht —. Die Kampfenilansäure wäre demnach ein primäres und nicht, wie Bredt und Jagelki annehmen, ein infolge Oxydation sekundär auftretendes Reaktionsprodukt.

Nach weiterem zweimaligen Umkristallisieren bildete das Semikarbazon farblose Täfelchen von rautenförmigem Umriss, die oft zu grossen kammartigen Aggregaten verwachsen waren. Auslöschungsschiefe ca. 26°, optisch zweiachsig. F. P. 192° unter schwacher Gasentwicklung.

0,2213 gr Substanz gaben 38,2 ccm Stickstoff von 19,3° bei 718 mm Druck gemessen über 33%iger Kalilauge.

Berechnet für $C_{10}H_{16}$: N · NH · CO · NH_2 + H_2O: 18,49% N.

Gefunden: 18,67% N.

In der Tat verloren 0,1409 gr über Schwefelsäure getrocknete Substanz beim Erhitzen im Toluolbad auf 109° 0,0117 gr entsprechend 8,34% Wasser, während obige Formel 7,93% H_2O verlangt.

Vergleicht man nun die Eigenschaften des aus den Oxydationsprodukten des Isokampfans erhaltenen Semikarbazons mit denen des Kampfenilanaldehyd- und des Kampfenilonsemikarbazons (s. S. 57), so kommt man zu dem Schlusse, daß das Semikarbazon vom F. P. ca. 200° kein ganz einheitliches Prudukt ist, sondern einem Gemische des Aldehyds mit wenig Keton entspricht. Der Schmelzpunkt wie die Analysenzahlen sprechen dafür.

B. Die sauren Oxydationsprodukte.

Nicht immer gelang die Reindarstellung der Säure so leicht wie oben bei der ersten Oxydation beschrieben wurde. Die Verarbeitung des bei der dritten Oxydation gewonnenen braunen Säureharzes war mit ganz erheblichen Schwierigkeiten verbunden. Selbst nach mehrtägigem Stehen im Vakuumexsikkator über Schwefelsäure, nach dem Anreiben mit Wasser u. s. w. wollte die Masse nicht erstarren. Ich versuchte daher eine Reinigung über das Kalksalz. Der Sirup wurde in möglichst wenig Alkohol gelöst, mit etwas Wasser verdünnt und mit Kalkmilch alkalisch gemacht. Ich filtrierte heiß und machte dabei schon die Beobachtung, daß ein beträchtlicher Niederschlag auf dem Filter blieb, der beim Nachwaschen mit kaltem Wasser in Lösung ging. Der überschüssige Kalk wurde durch Einleiten von Kohlendioxyd in der Hitze und Abfiltrieren des kohlensauren Kalks entfernt und das Filtrat eingedampft. Dabei stellte sich heraus, daß das Kalksalz in der Hitze viel schwerer löslich

ist als in der Kälte. Es schied sich schließlich als eine häutige Masse aus, die nach dem Trocknen zweimal mit Äther angerieben wurde, um dadurch Verunreinigungen herauszulösen. Das Kalksalz bildete nach dieser Behandlung ein ockerfarbiges Pulver, das mit kaltem Wasser leicht in Lösung zu bringen war. Durch Ansäuern und Extrahieren derselben mit Äther und Essigester gewann ich die gereinigte Säure wieder als hellgelben, dicken Sirup. Nach zahlreichen fehlgeschlagenen Versuchen glückte es endlich durch Abdunsten des Alkohols aus der wässerig-alkoholischen Lösung im Vakuum die Säure in prachtvollen, bis über 2 cm langen, farblosen Säulen zu erhalten.

Der Schmelzpunkt schwankte bei den einzelnen Präparaten verschiedener Darstellung etwas, nämlich zwischen 89° und 95°. Fast immer ließ sich aus den Mutterlaugen durch weiteren Wasserzusatz eine zweite Kristallisation erhalten, die bei 62°—70° schmolz. Der Schmelzpunkt der Säure blieb beim wiederholten Schmelzen unverändert. Sie ist in allen gewöhnlichen organischen Lösungsmitteln spielend löslich. Beim Verdunsten ihrer Essigesterlösung kristallisierte sie in flachen Prismen, aus Benzol in Form einer eisblumenartigen Kruste, aus einem Gemisch von Äther und Chloroform in derben oder federartig verwachsenen Prismen. In kaltem Wasser ist sie fast unlöslich, in heißem dagegen ziemlich löslich. Beim Erkalten der wässerigen Lösung kristallisierte sie in feinen Nadeln aus. Am besten läßt sie sich aus wässerigem Alkohol umkristallisieren. Die so gewonnenen Kristalle enthielten in lufttrockenem Zustand kein Kristallwasser bezw. -alkohol, wie Trockenversuche an der Luft und im Vakuumexsikkator zeigten. Dagegen ist die Säure schon in geschmolzenem Zustand ganz erheblich flüchtig:

0,08 gr verloren bei $^1/_2{}^h$ Erhitzen auf 103°
0,0112 gr nach einer weiteren $^1/_2{}^h$
0,0108 gr.

Auch mit Wasserdampf läßt sie sich ziemlich leicht übertreiben.

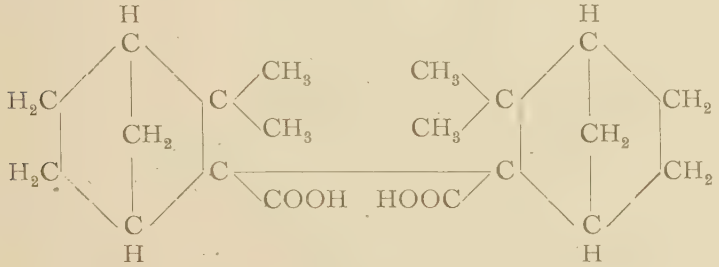
Analyse eines bei 89°—91° schmelzenden Präparates:

I. 0,1740 gr Substanz gaben 0,4555 gr CO_2,
0,1447 gr H_2O.
F.P. 91°—92°.

II. 0,2108 gr Substanz gaben 0,5542 gr CO_2,
0,1766 gr H_2O.

	I	II	$C_{10}H_{15}O_2$	$C_{10}H_{16}O_2$
C	71,40	71,70	71,79	71,36
H	9,30	9,37	9,06	9,61

Die Tatsache, daß die Analysen zweier aus verschiedener Darstellung stammender Präparate für die Zusammensetzung $C_{10}H_{15}O_2$ beziehungsweise, da die einfache Formel nicht möglich ist, $(C_{10}H_{15}O_2)_x$ sprechen, brachte mich auf den Gedanken, daß die Säure bimolekular, etwa nach folgendem Schema zusammengesetzt sei:



$= C_{20}H_{30}O_4 = (C_{10}H_{15}O_2)_2$

Eine Molekulargewichtsbestimmung konnte darüber Klarheit schaffen. Sie wurde nach der Gefrierpunktsmethode von Beckmann ausgeführt:

I. Angewandt: 18,53 gr Benzol,
0,2038 gr Substanz.

Gefrierpunkt des reinen Lösungsmittels 2,530° } Mittel mehrerer Bestimmungen
„ der Lösung . . . . . 2,375° }

Gefrierpunktserniedr. $\Delta = 0{,}155^0$

$$M = K \frac{100 \cdot S}{\Delta \cdot L} = 50{,}0 \cdot \frac{100 \cdot 0{,}2038}{0{,}155 \cdot 18{,}53} = 354{,}8.$$

Berechnet für $C_{20}H_{30}O_4 = 334{,}3$.

Eine Molekulargewichtsbestimmung in Benzol war jedoch für das doppelte Molekül nicht beweiskräftig, da ja viele Säuren infolge Assoziation in benzolischer Lösung bis zum doppelten Wert des Molekulargewichtes liefern. Es mußte daher noch eine Bestimmung in Eisessiglösung vorgenommen werden:

II. Angewandt: 19,66 gr Eisessig,
0,2021 gr Substanz.

Gefrierpunkt des reinen Lösungsmittels 1,70°
„ der Lösung . . . . . 1,46°
Gefrierpunktserniedrigung . . . . . 0,24°.

$$M = 39{,}0 \cdot \frac{100 \cdot 0{,}2021}{0{,}24 \cdot 19{,}66} = 166{,}3.$$

Berechnet für $C_{10}H_{16}O_2 = 168{,}2$.

Damit mußte die Formel $(C_{10}H_{14}O_2)_2$ endgültig fallen. Es bestand nun noch die Möglichkeit, daß in der Verbindung $C_{10}H_{16}O_2$ das Lakton einer Oxysäure vorlag. Die Titration zeigte jedoch, daß $C_{10}H_{16}O_2$ eine einbasische Säure ist.

I. 0,1158 gr Substanz erforderten (unter Anwendung von Phenolphtalein als Indikator) zur Neutralisation
6,9 ccm $\frac{1}{10}$ n. Natronlauge
6,89 ccm berechnet für $C_9H_{15} \cdot COOH$.

II. 0,1403 gr Substanz erforderten 8,36 ccm $\frac{1}{10}$ n NaOH
Berechnet für $C_9H_{15} \cdot COOH = 8{,}35$ ccm.

Dieselbe Substanz, welche zu den Titrationen und Molekulargewichtsbestimmungen verwendet wurde, wurde nun nochmals umkristallisiert und nach dem Trocknen analysiert:

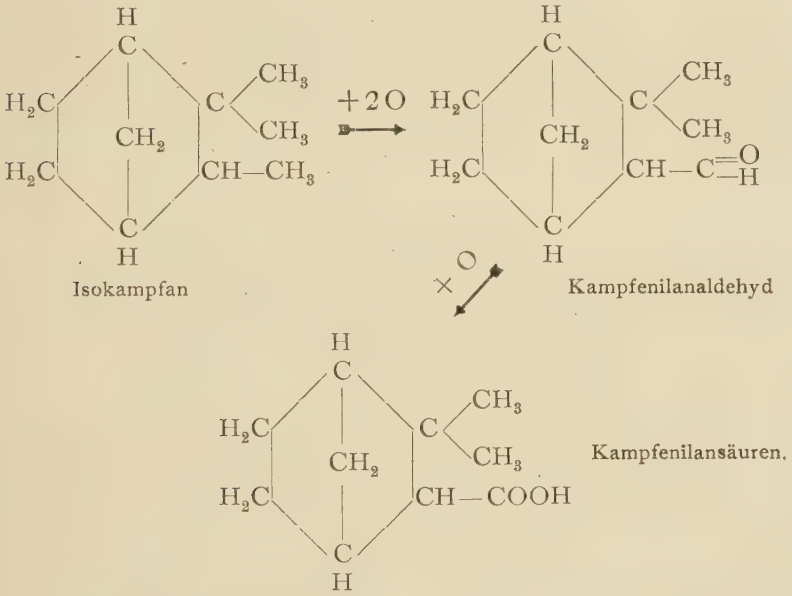
0,1681 gr Substanz gaben 0,4386 gr CO_2,
0,1453 gr H_2O.

Berechnet für $C_{10}H_{16}O_2$: 71,36% C 9,61% H.
Gefunden: 71,16% C 9,67% H.

Der Schmelzpunkt dieser Säure sowie die Löslichkeitsverhältnisse ihres Kalksalzes sprachen zunächst gegen die Annahme, daß Kampfenilansäure vorlag. Nach Bredt und Jagelki[1]) ist nämlich sowohl das Kalksalz der Kampfenilansäure, wie das der Isokampfenilansäure in heißem Wasser leichter löslich als in kaltem. Der unscharfe und wechselnde Schmelzpunkt meiner Säure machte es wahrscheinlich, daß ich ein Gemisch von Stereoisomeren in Händen hatte, deren Kalksalze in der Mischung ganz andere Löslichkeit gegen Wasser zeigen konnten als für sich allein. Um dies festzustellen, bereitete ich mir kalt gesättigte wässerige Lösungen von

[1]) A. 310 S. 112 (1899).

je 0,1 gr kampfenilan- und isokampfenilansaurem Kalzium[1]). Beim kurzen Erhitzen ihrer Mischung entstand in der Tat ein kräftiger Niederschlag, der beim Erkalten langsam aber fast vollständig wieder in Lösung ging. Damit war also sicher nachgewiesen, daß bei obiger Oxydation des Isokampfans ein Gemisch der beiden stereoisomeren Kampfenilansäuren entsteht. Ihre Bildung über den Kampfenilanaldehyd kann man sich folgendermaßen denken:



Oxydation des Isokampfans mit Salpetersäure.

Weit günstiger als die Oxydation mit Kaliumpermanganat verlief die mit Salpetersäure. Kleine Versuche hatten gezeigt, daß Isokampfan von konzentrierter Salpetersäure (sp. G. 1,48) in Eisessiglösung langsam angegriffen wird. Energischer verlief die Oxydation in der Bombe bei Wasserbadtemperatur. Schließlich ließ ich das Lösungsmittel, den Eisessig, weg und wandte als Oxydationsmittel eine Salpetersäure vom sp. G. 1,4 an.

Von den zahlreichen im Druckrohr vorgenommenen Oxydationsversuchen sei nur folgender etwas ausführlicher geschildert.

[1]) A. 310 S. 129 (1899) 8. Zeile von oben soll es natürlich heißen „in alkalischer Lösung“ statt „alkoholischer“. Ein Hinweis darauf scheint eigentlich überflüssig zu sein. Aber der Druckfehler ist auch in das Referat C. 1900 S. 260 unbegreiflicherweise mit übergegangen.

Ich schloß 10 gr Isokampfan, auf fünf Röhren verteilt; mit je 4 ccm Salpetersäure (1,4) — etwas mehr als drei Atomen Sauerstoff entsprechend — ein und erhitzte in einer Wasserkanone

$^1/_2{}^h$ beim Öffnen mäßig starker Überdruck;
1^h ziemlich „ „
4^h „ „
$3^1/_2{}^h$ ganz geringer „

Die entweichenden Gase enthielten immer Kohlendioxyd. Das Reaktionsprodukt bildete ein dickflüssiges, pikrinsäuregelb gefärbtes Öl, das auf dem wässerigen Teil schwamm. Um eine Trennung der Oxydationsprodukte zu erzielen, wurde der Röhreninhalt in Wasser gegossen, mit Natronlauge nahezu neutralisiert und mit Wasserdampf abgeblasen.

A. Nicht flüchtige Oxydationsprodukte.

Durch Ausäthern des angesäuerten Rückstands der Wasserdampfdestillation wurden die sauren Bestandteile als ein braungefärbtes, zähes Harz gewonnen, das auch nach wochenlangem Stehen nicht fest werden wollte; Ausbeute: 3,47 gr. Eine Trennung, geschweige denn eine Reindarstellung dieser Säuren ist nicht gelungen, auch nicht mit Hilfe ihrer Kalk- und Silbersalze. Oxalsäure konnte nicht nachgewiesen werden.

B. Flüchtige Oxydationsprodukte.

Das wässerige Destillat, in dem zahlreiche Öltropfen suspendiert waren, zog ich mit Äther aus und ließ den Äther freiwillig abdunsten. Es blieb ein gelbes Öl zurück; Ausbeute: 7 gr. Um zu erkennen, ob es ein einheitlicher Körper war und um eventuell gleich eine Trennung seiner Bestandteile durchzuführen, unterwarf ich es einer Vakuumdestillation im Kohlensäurestrom und unter Anwendung eines Säbelkolbens nach Anschütz. Dabei wurden erhalten:

Vakuumdestillation I.

I. Fraktion 54^0—135^0 (15 mm): in der Vorlage erstarrender, farbloser Körper mit intensivem Kampfergeruch.

II. Fraktion 135^0—155^0: Intensiv gelb gefärbtes Öl; schied beim Abkühlen in einer Kältemischung einen aus feinen, federförmigen Kristallen bestehenden Bodenbelag aus.

III. Rückstand: Dickflüssiges schwarzbraunes Harz, erstarrte auch nach langem Stehen nicht und wurde deshalb verworfen.

Die II. Fraktion 135°—155° wurde ein zweites Mal im Vakuum destilliert. Dabei ging die Hauptmenge als gelbes Öl bei 10 mm Druck zwischen 130° und 142° über. Der hellbraun gefärbte Rückstand erstarrte teilweise schon im Kolben. Das gelbe Öl endlich konnte ich durch eine dritte langsame Destillation in folgende Fraktionen zerlegen:

9—10 mm. 1. 120°—128° gelbes Öl
2. 128°—131° „
3. 131°—134° grüngelbes Öl
4. Rückstand.

Fraktion 1 und 2 erstarrten nicht in einer Kältemischung, auch nicht durch längeres Stehen bei Winterkälte.

Fraktion 3 wurde bei tiefer Temperatur allmählich fest, bei Zimmertemperatur wieder klar flüssig, trübte sich aber dann nach längerer Zeit mehr und mehr.

Fraktion 4 erstarrte in der Kälte, nahm aber bei Zimmertemperatur wieder breiartige Konsistenz an.

1. Fraktion der Vakuumdestillation I.

Da ich in der halbfesten, kampferartig riechenden Masse (Ausbeute 14% vom Ausgangsmaterial) ein sauerstoffhaltiges neutrales Oxydationsprodukt vermutete, versuchte ich ein Oxim herzustellen. Je 3 gr wurden mit 1,52 gr Hydroxylaminchlorhydrat und 1,16 gr Soda in alkoholischer Lösung $^1/_2$ h am Rückflußkühler gekocht. Beim Abdestillieren des überschüssigen Alkohols gingen nicht unbeträchtliche Mengen unveränderten Isokampfans mit über. Der Kolbenrückstand schied beim Verdünnen mit Wasser das Oxim als farblose, schleimige Masse ab. Diese wurde in Äther aufgenommen, nach dem Abdestillieren des Lösungsmittels in ca. 25%iger Kalilauge gelöst und von wenig Ungelöstem abfiltriert. Beim Einleiten von Kohlendioxyd in die in einer Kältemischung stehende Lösung fiel zwar das Oxim fest aus, wurde aber bei Zimmertemperatur wieder teigig. Ich nahm es daher wieder in Äther auf und unterwarf es in einem kleinen Säbelkolben der Vakuumdestillation: K.P. (9—10 mm) 120°—125°; in der Vorlage erstarrte das Oxim zu einer fast weißen, durchscheinenden Masse von sehr charakteristischem Geruch F.P. 73°—74° unscharf. Semmler gibt für das Kampfenilonoxim $K.P._{14}$ 128°—129° F.P. 109° an[1]).

[1]) B. 42 S. 248 (1909).

0,1828 gr Substanz gaben 0,4712 gr CO_2,
0,1676 gr H_2O.

0,1752 gr Substanz gaben 13,8 ccm Stickstoff von 20,2° bei 712 mm Druck.

0,1494 gr Substanz gaben 12,0 ccm Stickstoff von 20,0° bei 709 mm Druck.

Berechnet für $C_{10}H_{17}NO$:	71,78% C	10,27% H	8,38% N.
$C_9H_{15}NO$:	70,59% C	9,81% H	9,15% N.
Gefunden:	70,30% C	10,25% H	8,43% N.
			8,56% N.

Zur weiteren Reinigung wurde der Rest des Oxims mit Wasserdampf übergetrieben und dann wieder im Vakuum destilliert. Unter 9 mm Druck ging die gesamte Menge zwischen 117° und 121° über F.P. 83°—85°.

0,1559 gr Substanz gaben 12,7 ccm Stickstoff von 20,5° bei 706,5 mm Druck

entsprechend 8,64% N.

Trotzdem konnte nicht daran gezweifelt werden, daß die Fraktion 54°—135° (15 mm) der Hauptsache nach aus Kampfenilon besteht.

1. und 2. Fraktion der Vakuumdestillation III.

Die Analysen der vereinigten Fraktionen, die zusammen 20% ausmachten, ergaben folgende Werte:

1. 0,1269 gr Substanz gaben 0,3060 gr CO_2,
0,1078 gr H_2O.
2. 0,2510 gr Substanz gaben 0,6041 gr CO_2,
0,2017 gr H_2O.
3. 0,1803 gr Substanz gaben 0,4335 gr CO_2,
0,1443 gr H_2O.
4. 0,2123 gr Substanz gaben 14,6 ccm Stickstoff von 20,0° bei 723 mm Druck.
5. 0,2141 gr Substanz gaben 14,5 ccm Stickstoff von 19,8° bei 706,5 mm Druck.
6. 0,1857 gr Substanz gaben (nach 1½ tägigem Stehen im Vakuum) 12,6 ccm Stickstoff von 19,7° bei 707 mm Druck.

	1	2	3	4	5	6	$C_{10}H_{17}NO_2$
C	65,76	65,64	65,57	—	—	—	65,57
H	9,50	8,99	8,95	—	—	—	9,29
N	—	—	—	7,49	7,21	7,22	7,65

Die aufgeführten Werte stimmen ziemlich gut auf die Formel $C_{10}H_{17}NO_2$ und verleiteten mich deshalb dazu, in dem gelben Öl einen Nitrokörper zu suchen. Es gab weder die Reaktion auf primäre noch die auf sekundäre Nitrokörper (Nitrolsäurereaktion) konnte also, die obige Formel vorausgesetzt, nur noch ein tertiärer Nitrokörper sein. Aber es bestand ja für die Einheitlichkeit dieses Körpers keine Gewähr und es war deshalb gar nicht ausgeschlossen, daß das gelbe Öl zum Teil aus dem Kampfennitrosit $C_{10}H_{16}N_2O_3$ Jagelkis[1]) bestand. Ich versuchte daher ein Kaliumsalz herzustellen. Beim Durchschütteln der trockenen ätherischen Lösung mit konzentrierter wässeriger Kalilauge schied sich unter Erwärmen fast momentan ein dunkel ockerfarbiger, amorpher Niederschlag ab, der mit Äther gründlich gewaschen wurde. Nach dem Verdunsten dieser ätherischen Auszüge blieb ein fester Körper zurück. Wiederholt umkristallisiert bildete er Blättchen vom F.P. 64°—65° (korr). Im nächsten Kapitel werde ich eingehend auf ihn zurückkommen. Das Kaliumsalz war leicht in Wasser mit hellbrauner Farbe löslich. Beim Ausziehen der angesäuerten Lösung mit Äther färbte sich dieser blaugrün. Diese Farbe machte bald einem Meergrün und dann einem Olivgrün Platz, Erscheinungen, die für das Nitrosit charakteristisch sind. Nach dem Trocknen und Verdunsten des Äthers hinterblieb ein hellbrauner Syrup.

0,1938 gr Substanz gaben 10,8 ccm Stickstoff von 19° bei 718 mm Druck = 6,05% N.

Da der Stickstoffwert anstatt zu steigen auffallenderweise gesunken war, so schien es wahrscheinlich, daß das Nitrosit beim längeren Stehen sich größtenteils wieder zersetzt hatte unter Zurücklassung einer Säure, die infolge mangelhafter Trennung der Oxydationsprodukte ihm beigemengt war.

[1]) B. 32 S. 1500 (1899).

In der Tat ging mit Sodalösung der größte Teil des Sirups in Lösung. Die Sodalösung schied beim Ansäuern eine bräunliche feste Säure ab. Durch eine Wasserdampfdestillation gereinigt und aus wässerigem Aceton umkristallisiert, bildete sie perlmutterglänzende, dünne Blättchen vom F. P. 145°—146°, optisch zweiachsig. Diese Eigenschaften stimmen überein mit denen der Dehydroxykampfenilansäure. Nach Wagner[1]) liegt ihr F. P. bei 147,5° bis 148°, nach Komppa und Hintikka[2]) bei 148°.

3. Fraktion der Vakuumdestillation III.

Nach mehrtägigem Stehen setzte sich ein kristallinischer Niederschlag ab, der in einem gekühlten Siebröhrchen abfiltriert, auf Ton abgepreßt und aus wässerigem Methylalkohol umkristallisiert bei 64°—65° schmolz uud auch in der Kristallform mit dem oben bereits erwähnten festen Körper vom F. P. 64°—65° übereinstimmte. Das Filtrat aber erwies sich als identisch mit Fraktion 1 und 2.

Die Rückstände der Vakuumdestillation II und III.

wurden ebenfalls vereinigt. Bei Winterkälte auf Ton abgepreßt bildeten sie ein schwachgelb gefärbtes, kleinkristallinisches Pulver. Ausbeute 8%. Aus wässerigem Methylalkohol ließ es sich in Form schöner, rautenförmiger Blättchen gewinnen, die ganz schwach schwefelgelb gefärbt waren und bei 64°—65° (korr.) schmolzen.

0,1034 gr Substanz gaben 0,2502 gr CO_2,
0,0793 gr H_2O.
0,2009 gr „ „ 0,4844 gr CO_2,
0,1542 gr H_2O.
0,2500 gr „ „ 18,0 ccm Stickstoff von 21,5° bei 722 mm Druck.

	C	H	N
Berechnet für $C_{10}H_{15}NO_2$:	66,22%	8,39%	7,73%
Gefunden:	65,99%	8,58%	—
	65,76%	8,59%	7,79%

Zusammensetzung und Schmelzpunkt wiesen auf das von Jagelki[3]) entdeckte „Kampfenilnitrit“ hin. Jagelki gibt nämlich

[1]) C. 1897 I. 1056. In diesem Referat ist für die Kristallform fälschlicherweise „rhomboedrisch“ statt „rhombisch“ angegeben. Genaue kristallographische Angaben bei St. Moycho, Dissertation Göttingen 1905 S. 39.

[2]) B. 41 S. 2747 (1908).

[3]) B. 32 S. 1499 (1899).

den Schmelzpunkt desselben bei 66° an, Bredt und May[1]) bei 67°. In der Tat lieferte mein Produkt beim schwachen Erwärmen mit konzentrierter Schwefelsäure eine prächtig kirschrote Lösung, eine Reaktion, die für das „Kampfenilnitrit" charakteristisch ist. Auf dem Platinblech rasch erhitzt, verbrannte es zwar sehr rasch, aber es verpuffte nicht. Sein Geruch erinnerte etwas an den des Kautschucks. „Kampfenilnitrit" wird weder von verdünntem wässerigen Alkali noch von konzentriertem in der Kälte angegriffen. Die „kirschrote" schwefelsaure Lösung zeigte keine Spur von einer Reaktion auf salpetriger Säure. Das „Nitrit" liefert dagegen die Liebermannsche Nitrosoreaktion. Es addiert in Chloroformlösung kein Brom. Zur weiteren Identifizierung führte ich das „Kampfenilnitrit" nach den Angaben Jagelkis[2]) in Kampfenilon über.

1 gr Substanz wurde mit etwa 15 ccm einer konzentrierten alkoholischen Kalilauge versetzt. Die Lösung erhitzte ich am Rückflußkühler zum Sieden. Zur Absorption entweichender Gase war am Ende des Kühlers ein Peligotrohr mit Wasser vorgelegt. Schon nach kurzem Kochen begann die Abscheidung eines kristallinischen Niederschlags. Nach einstündigem Erhitzen filtrierte ich von diesem ab und wusch mit absolutem Alkohol nach. Der Filterrückstand entwickelte mit Schwefelsäure lebhaft Kohlendioxyd, aber keine Spur von salpetriger Säure, bestand also aus Pottasche. Das Filtrat wurde viermal mit Äther ausgezogen, mit Pottasche getrocknet und nach Abdestillieren des Äthers in einem Säbelkolben fraktioniert. Bei 9 mm Druck und ca. 68° ging ein in der Vorlage sofort erstarrender, nach Kampfer riechender, farbloser Körper über. Ausbeute: 0,4 gr F. P. 38°—39° (korr.). Von diesem wurde in gewöhnlicher Weise das Semikarbazon hergestellt, das nach zweimaligem Umkristallisieren aus wässerigem Alkohol bei 220°—221° unter schwacher Zersetzung schmolz: stark glänzende, blätterige Kristalle von rautenförmigem Umriß, oft zu schwalbenschwanzähnlichen Zwillingen verwachsen, gerade Auslöschung, optisch zweiachsig.

0,0779 gr Substanz gaben 15,4 ccm Stickstoff von 19° bei 723 mm Druck.

Berechnet für $C_{10}H_{17}N_3O$: 21,52% N.

Gefunden: 21,62% N.

---

[1]) Ch. Z. 1909 S. 1265.

[2]) l. c.

Die bei obiger Spaltung entweichenden Gase sind vorzugsweise Ammoniak. Dies ließ sich außer durch den Geruch an der stark alkalischen Reaktion des in der Vorlage befindlichen Wassers erkennen. Mit Salzsäure eingedampft lieferte es lediglich Chlorammonium, kein salzsaures Amin.

Oxydation des Isokampfans mit Salpetersäure im offenen Kolben.

Auch ohne Anwendung eines Überdrucks gelingt es Isokampfan mittels konzentrierter Salpetersäure vollständig, wenn auch langsam, zu oxydieren. Selbst verdünnte Salpetersäure greift den Kohlenwassersoff langsam an. So wurden z. B. einmal 10 gr $C_{10}H_{18}$ mit 200 ccm Salpetersäure (vom sp. G. 1,42 mit dem gleichen Volumen Wasser verdünnt) nach den Angaben von Marsh und Gardner[1]) (für die Oxydation des Kampfens) behandelt. Die Reaktion war nach 32—33 h beendet. Für die nachfolgenden Versuche wurde jedoch eine höhere Säurekonzentration gewählt.

40 gr Isokampfan erhitzte ich mit 200 gr Salpetersäure (1,4 sp. G.) in einem $^1/_2$ l Kolben mit eingeschliffenem 90 cm langem Kühlrohr auf siedendem Wasserbad 12—13 h lang. Mit dem Einsetzen der Reaktion trat die Entwicklung von Stickoxyden ein[2]). Daneben entwich auch etwas Kohlendioxyd während des ganzen Prozesses. Beim Abkühlen des Kolbeninhaltes schwamm auf der Oxydationsflüssigkeit eine gelbe Ölschicht. Diese wurde in der Scheidebürette vom wässerigen Teil getrennt.

A. In Wasser unlösliche Oxydationsprodukte.

Zur Aufarbeitung des gelben Öles modifizierte ich die Seite 55 angegebene Trennungsmethode etwas. Es wurde in Äther aufgenommen und mit verdünnter Pottaschelösung mehrmals bis zum Aufhören der Kohlendioxydentwicklung durchgeschüttelt. Die ver-

[1]) Soc. 1891 I S. 648 und 1896 I S. 74.

[2]) Bei der Oxydation von Kampfen dagegen lösen sich die Reduktionsprodukte der Salpetersäure mit grüner Farbe im Kampfen und dann erst beginnt die Weiteroxydation der stickstoffhaltigen Additionsprodukte, welche sich am Boden des Gefäßes als schwere Ölkugeln ansammeln. W. Jagelki, Dissertation Rostock 1897 S. 18.

einigten Pottascheauszüge lieferten beim Ansäuern mit Salzsäure ein fast farbloses, dickliches Öl, eine in Wasser unlösliche Säure, auf die ich später zurückkommen werde.

Die ätherische Lösung trocknete ich mit entwässertem Glaubersalz und schüttelte dann mit konzentrierter wässeriger Kalilauge durch, wobei sich unter starker Erwärmung ein tief rotbrauner, sirupöser Niederschlag bildete, der wiederholt mit absolutem Äther durchgeschüttelt wurde. Das Kaliumsalz wurde dann mit Äther überschichtet und unter Kühlung Salzsäure zugesetzt. Eine prachtvoll grünblaue Färbung zeigte an, daß auch diesmal wieder Kampfennitrosit entstanden war. Den Körper in reiner Form zu isolieren und analysieren gelang mir wegen seiner raschen Vergänglichkeit auch diesmal nicht. Nach dem Abdunsten des Äthers im Vakuum blieb ein dickliches grünes Öl zurück; Ausbeute 4,8 gr = 12% des Ausgangsmaterials.

0,2102 gr Substanz gaben 16,4 ccm Stickstoff von 18° bei 727 mm Druck.

Berechnet für das Nitrosit $C_{10}H_{16}N_2O_3$: 13,20% N.
„ „ „ „Nitrit“ $C_{10}H_{15}NO_2$: 7,73% N.
Gefunden: 8,61% N.

Das Nitrosit hatte sich also größtenteils schon wieder zersetzt. Nach längerem Stehen an der Luft konnte unter den Zersetzungsprodukten eine Säure nicht nachgewiesen werden.

Die Ätherlösung, welche die übrigen neutralen Oxydationsprodukte enthielt, wurde mit entwässertem Glaubersalz getrocknet, das Lösungsmittel abdestilliert und der Rückstand im Vakuum fraktioniert:

1. Fraktion 60°—100° (9 mm). In der Vorlage leicht erstarrender, farbloser Körper mit intensivem Kampfergeruch: Kampfenilon + Isokampfan; Ausbeute 5,2 gr = 13%.
2. Fraktion ca. 140° (9 mm) schwach gefärbter, leicht erstarrender Körper, der nach dem Umkristallisieren den F.P. 64°—65° zeigte: „Kampfenilnitrit“; Ausbeute 3,7 gr = 9,2%.

Im Kolben blieb ein bräunlicher, harziger Rückstand ca. 0,5 gr.

Da die Seite 54 aufgeführten Analysen des Kampfenilonoxims einiges zu wünschen übrig lassen, stellte ich noch ein anderes

Derivat des Ketons dar. 5 gr der 1. Fraktion wurden mit 4,5 gr Semikarbazidchlorhydrat (Theorie 4,04 gr) und 4,0 gr Kaliumazetat (3,96 gr Theorie) in alkoholischer Lösung einen Tag stehen gelassen und schließlich $^1/_2$ h unter Rückfluß gekocht. Beim Abdestillieren des Alkohols ging etwas unverändertes Isokampfan mit über. Das Semikarbazon (4,3 gr) schmolz nach zweimaligem Umkristallisieren aus wässerigem Alkohol bei 221°—222° unter schwacher Zersetzung. Semmler gibt 223° an[1]). Kristallform s. S. 57.

0,1941 gr Substanz gaben 0,4390 gr CO_2,
0,1550 gr H_2O.

0,1502 gr Substanz gaben 29,3 ccm Stickstoff von 19° bei 727 mm Druck.

Berechnet für $C_{10}H_{17}N_3O$: 61,49% C 8,80% H 21,52% N.
Gefunden: 61,68% C 8,93% H 21,45% N.

Die neutralen Oxydationsprodukte waren also dieselben wie bei der Oxydation von Isokampfan mit Salpetersäure unter Druck.

Die in Wasser unlösliche Säure, die nur einen kleinen Teil der Oxydationsprodukte ausmacht, habe ich nicht eingehender untersucht, zumal da sie keine gerade einladenden Eigenschaften besitzt. Durch Abblasen mit Wasserdampf von den flüchtigen Verunreinigungen befreit, blieb sie auch beim Abkühlen in einer Kältemischung eine plastische Masse. Mit der einen Hälfte versuchte ich eine Vakuumdestillation. Unter 9 mm Druck trat bei ca. 50° Wasserabspaltung, bei ca. 100° Kohlendioxydentwicklung, bei 100°—200° Zersetzung ein, ohne daß etwas überdestilliert wäre, selbst bei 230° noch nicht. α-Oxykampfenilansäure, Trizyklenkarbonsäure und Kampfenkampfersäure konnten demnach in größeren Mengen nicht darin enthalten sein. Mit der anderen Hälfte machte ich Kristallisationsversuche (Lösungsmittel: Aceton-Wasser, heißes Wasser), die aber auch nicht zum Ziele führten. Schließlich setzte ich die Säure noch mit Semikarbazidchlorhydrat an, da aus später zu erörternden Gründen das Auftreten einer Ketonsäure bei der Oxydation mit Salpetersäure zu erwarten war. Tatsächlich bildete sich ein Semikarbazon, das aber nicht in reinem Zustand isoliert werden konnte. Man darf daraus den Schluß ziehen, daß die in Wasser unlösliche Säure wenigstens zum Teil eine Ketonsäure ist.

[1]) B. 42 S. 248 (1909).

B. In Wasser lösliche Oxydationsprodukte.

Der wässerige Teil der Oxydationsprodukte wurde zunächst mit Wasserdampf abgeblasen. Das Destillat enthielt nur Spuren von Kampfenilon und von den stickstoffhaltigen Körpern, aber keine Säure. Den Kolbenrückstand dampfte ich auf dem Wasserbad ein. Dabei blieb schließlich eine goldgelbe, zähsirupöse Masse zurück. Durch wiederholtes Eindampfen mit wenig Wasser ließ sich die Salpetersäure nur schwer daraus entfernen. Der Rückstand war stickstofffrei; Ausbeute 62%—74% des Ausgangsmaterials.

Alle Bemühungen, den Sirup zum Kristallisieren zu bringen, schienen vergebens. Nach mehrtägigem Stehen hatten sich zwar einzelne Nädelchen gebildet, die durch Aufstreichen auf Ton und Stehenlassen in einer Ätheratmosphäre isoliert werden konnten, aber für eine weitere Reinigung und Untersuchung nicht ausreichten. Mit wenig Wasser verdünnt, wollte sich auch nach Wochen nichts Festes aus dem Sirup abscheiden. In der Voraussetzung, daß Säureanhydride vermöge ihrer größeren Kristallisationsfähigkeit leichter zu isolieren sind, behandelte ich eine Probe mit Azetylchlorid. Schon in der Kälte trat Salzsäureentwicklung ein. Das Reaktionsprodukt war aber wieder ein Sirup.

Schließlich nahm ich meine Zuflucht zu den Metallsalzen.

Kalksalz: Der Säuresirup wurde in heißer, wässeriger Lösung mit gepulvertem Kalziumkarbonat bis zum Aufhören der Kohlendioxydentwicklung versetzt und dann von einem kleinen Überschuß abfiltriert. Das gebildete Kalksalz ließ sich erst beim vollständigen Eindampfen seiner wässerigen Lösung als gelbliches Pulver gewinnen. Beim langsamen Verdunsten wurde es in gummösem Zustand erhalten. Mit Alkohol ließ es sich in Form fast weißer Flocken fällen, ebenso mit Aceton. Sowohl in konzentrierter wässeriger wie in wässerig-alkoholischer Lösung entstand beim Erhitzen ein üppiger Niederschlag, der beim Abkühlen wieder glatt in Lösung ging. Die Reaktion der wässerigen Lösungen war neutral bis schwach alkalisch.

Zur Analyse diente ein zweimal mit Alkohol gefälltes bei 110°—120° zur Konstanz getrocknetes Kalksalz. Es erwies sich als sehr hygroskopisch.

1. 0,2382 gr Substanz gaben 0,0681 gr CaO.
2. 0,2748 gr „ „ 0,0788 gr CaO.

Ein aus den angefallenen Mutterlaugen gefälltes Kalksalz lieferte folgende Zahlen:

3. 0,1405 gr Substanz gaben 0,0358 gr CaO.
4. 0,1293 gr „ „ 0,0333 gr CaO.

Berechnet für $(C_{10}H_{11}O_6)_2Ca_3$ (Trikalziumsalz der Karboxylapokampfersäure) 20,95% Ca.

	1.	2.	3.	4.
Gefunden:	20,44%	20,50%	18,22%	18,42%.

Die ersten beiden Analysenwerte stimmen ziemlich gut überein mit der Theorie für das Trimetallsalz der dreibasischen Säure $C_{10}H_{14}O_6$. Die beiden letzten aber deuten darauf hin, daß im Sirup entweder noch eine andere Säure vorhanden war, oder daß neben dem Trimetallsalz auch noch leichter lösliches Dimetallsalz entstanden war.

Saures Kalksalz: In der Hoffnung, daß das saure Kalksalz der Säure $C_{10}H_{14}O_6$ leichter zum Kristallisieren zu bringen ist, versetzte ich 1 gr des neutralen Salzes mit 0,79 gr Säuresirup in wässeriger Lösung. Das sich beim Eindunsten abscheidende Produkt war aber ebenfalls amorph.

Bariumsalz: Auch das Bariumsalz, mittels Bariumkarbonat hergestellt, konnte nicht kristallisiert erhalten werden. Es war ebenfalls in heißem Wasser schwerer löslich als in kaltem; Reaktion schwach sauer. Aus dem Bariumsalz durch Schwefelsäure freigemachte Säure erstarrte erst nach mehrwöchigem Stehen teilweise zu einem Kristallbrei.

Bariumbestimmungen in einem bei 110°—120° zur Konstanz getrockneten Präparat (hygroskopisch):

0,2351 gr Substanz lieferten 0,1737 gr $BaSO_4$.
0,3143 gr „ „ 0,2335 gr $BaSO_4$.

Berechnet für $(C_{10}H_{11}O_6)_2Ba_3$: 52,42% Ba.
„ „ $C_{10}H_{11}O_6Ba$: 37,60% Ba.
Gefunden: 43,49% und 43,73% Ba.

Diese Resultate lassen sich nur durch die Annahme erklären, daß das Bariumsalz kein einheitlicher Körper ist, sondern aus einem Gemisch von Di- und Trimetallsalz besteht.

Magnesiumsalz: Das Magnesiumsalz erwies sich ebenfalls als ein gummöser Körper. Seine wässerige Lösung reagierte stark alkalisch.

Kupfersalz: Aus dem Magnesiumsalz durch Kupferacetat hergestellt, bildete es einen amorphen, apfelgrünen Niederschlag, in heißem Wasser bedeutend schwerer löslich als in kaltem.

Silbersalz: Es wurde teils aus dem Magnesium- teils aus dem Kalziumsalz durch Versetzen ihrer wässerigen Lösungen mit konzentrierter Silbernitratlösung erhalten. Dabei fiel es als fast weißer, flockiger Niederschlag aus, der sich zwar in wässeriger Suspension bald schwärzte, besonders leicht beim Erwärmen, in trockenem Zustand aber recht beständig war, auch gegen zerstreutes Tageslicht. Um es vollständig von noch eingeschlossenem Leichtmetallsalz zu befreien, war wiederholtes Lösen in verdünnter Salpetersäure und Wiederfällen mit Ammoniak notwendig. Zum Zwecke der Silberbestimmungen und Elementaranalysen wurde es im Vakuum über Schwefelsäure getrocknet.

Von Präparaten verschiedener Darstellung.

1. 0,1679 gr Substanz lieferten 0,0982 gr Ag.
2. 0,3040 gr „ „ 0,2200 gr CO_2, 0,0583 gr H_2O, 0,1786 gr Ag.
3. 0,4056 gr „ „ 0,3035 gr CO_2, 0,0766 gr H_2O, 0,2350 gr Ag.
4. 0,2305 gr „ „ 0,1330 gr Ag.

	1	2	3	4	$C_{10}H_{11}O_6Ag_3$
C	—	19,74	20,41	—	21,78
H	—	2,15	1,89	—	2,02
Ag	58,49	58,75	57,94	57,70	58,78

Löslichkeitsverhältnisse und Analysen der hergestellten Salze weisen auf das Vorhandensein der dreibasischen Karboxylapokampfersäure[1]) im Säuresirup hin, wenn es auch wegen ihrer ungünstigen Eigenschaften nicht gelang, die Salze umzukristallisieren und als einheitliche Körper zu charakterisieren.

Nahezu sicher wurde meine Vermutung durch eine Destillation des Säuresirups im Vakuum. Bei 35 mm Druck entwich unter starkem Schäumen zunächst Wasser, von ca. 80° ab Kohlendioxyd; schliesslich wurde der Kolbeninhalt leichtflüssig und bei

[1]) Marsh und Gardner Soc. 1896 I S. 74.

I. 180°—220° (10 mm) destillierte ein schon im Kondensationsrohr erstarrender, gelblicher Körper über: 1,25 gr aus 4 gr Sirup;

II. bis ca. 260° dicker, brauner Sirup, der nach längerem Stehen teilweise fest wurde.

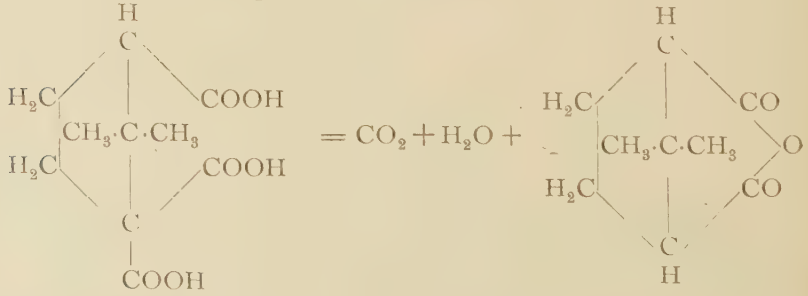
Rückstand: Asphaltartige, schwarze Masse, fast die Hälfte der angewandten Substanz.

Fraktion I wurde durch Abpressen auf Ton von dem ihr noch anhaftenden gelben Öl befreit, wobei ein fast farbloser, kristallinischer Körper hinterblieb, löslich in Aceton, Benzol, etwas schwerer in Essigester und Äther, schwer in heißem Wasser, fast unlöslich in Petroläther. Aus Benzol-Petroläther umkristallisiert, bildete er sehr schöne, vollkommen farblose Nadeln F. P. sehr unscharf ca. 130°—140°. Dieses Produkt reagierte sauer auf Lakmus, löste sich aber nur zum kleineren Teil in Sodalösung unter Kohlendioxydentwicklung. Es wurde daher wieder in Benzol gelöst und mit Sodalösung wiederholt durchgeschüttelt. Aus dem Benzol ließ sich durch Petrolätherzusatz die Hauptmenge wieder kristallisiert gewinnen. F. P. 174°—175°. G. Komppa gibt für Apokampfersäureanhydrid aus Kampfen den F. P. 175°—175,5° an[1]).

0,1857 gr Substanz gaben 0,4374 gr CO_2,
0,1227 gr H_2O.

Berechnet für $C_9H_{12}O_3$: 64,24% C 7,21% H.
Gefunden: 64,24% C 7,39% H.

Die Destillation hatte also in ziemlich guter Ausbeute Apokampfersäureanhydrid geliefert. Da die Bildung dieses Anhydrids unter Kohlendioxyd- und Wasserabspaltung erfolgte, konnte mit ziemlicher Sicherheit auf die Anwesenheit von Karboxylapokampfersäure im Säuresirup geschlossen werden.



[1]) A. 368, S. 134 (1909).

Natürlich war mein Bestreben nun danach gerichtet die dreibasische Säure selbst aus dem Sirup zu isolieren. Dies schien endlich durch vorsichtiges Ausfällen seiner absolut ätherischen Lösung mit kleinen Portionen Petroläther zu gelingen. Nach mehrtägigem Stehen (bei einem zweiten Versuch dauerte die Kristallisation mehrere Wochen) wurde auf diese Weise ein aus zu Büscheln verwachsenen Blättchen bestehender Bodenbelag gewonnen. Die überstehende Lösung setzte auf neuerlichen Petrolätherzusatz nur mehr Öl ab; sie wurde daher abgegossen. Nach dem Auswaschen mit wenig Äther zeigten die Kristalle einen F.P. 160°—162°; Ausbeute 3% des angewandten Sirups. Nach wiederholtem Umkristallisieren aus Essigester bildete die Säure dicke Täfelchen mit schiefer Auslöschung, optisch zweiachsig F.P. 164°—165° ohne Zersetzung (diese trat auch bei 200° noch nicht ein) unter vorhergehendem Sintern. In kaltem Wasser ist sie leicht löslich, ziemlich leicht in Essigester, verhältnismäßig schwer in wasserfreiem Äther, fast unlöslich in Chloroform, unlöslich in Petroläther.

Zur Analyse wurde sie im Vakuum über Schwefelsäure getrocknet.

1. 0,1721 gr Substanz gaben 0,3112 gr CO_2,
   0,1016 gr H_2O.
2. 0,1619 gr Substanz gaben 0,2939 gr CO_2,
   0,0970 gr H_2O.
3. 0,1495 gr Substanz gaben 0,2707 gr CO_2,
   0,0891 gr H_2O.

	1	2	3	$C_9H_{14}O_6$
C	49,32	49,51	49,38	49,51
H	6,60	6,75	6,67	6,48

Neutralisationszahl: 0,1891 gr Substanz erforderten in wässeriger Lösung zur Neutralisation 25,75 ccm $\frac{1}{10}$ n NaOH.

Berechnet für $C_6H_{11}(COOH)_3$: 26,01 ccm.

Molekulargewichtsbestimmung[1]):

Angewandt: 24,95 gr Eisessig,
0,3563 gr Substanz.

[1]) Bei dieser Gelegenheit möchte ich erwähnen, daß es bei Molekulargewichtsbestimmungen mit Eisessig als Lösungsmittel nicht zulässig ist, Kohlen-

Gefrierpunkt des reinen Lösungsmittels: 1,745° } Mittel mehrerer Bestimmungen.
(Badtemperatur 14°)
Gefrierpunkt der Lösung: 1,495°

Gefrierpunktserniedrigung $\Delta = 0{,}250°$.

Molekulargewicht $M = 39 \cdot \frac{100 \cdot 0{,}3563}{0{,}25 \cdot 24{,}95} = 222{,}8.$

Berechnet für $C_9H_{14}O_6$ . . . . 218,1.

Diese Daten zeigen, daß die isolierte Säure wieder keine Karboxylapokampfersäure $C_{10}H_{14}O_6$, sondern die um ein Kohlenstoffatom ärmere Isokampforonsäure $C_9H_{14}O_6$ von Kachler war. Die angegebenen Eigenschaften stimmen gut überein mit den von ihrem Entdecker für Isokampforonsäure beschriebenen [1]). Von der isomeren Kampforonsäure unterscheidet sie sich durch ihre Beständigkeit beim Schmelzen [2]). Auch die kristallographischen Bestimmungen decken sich mit den Angaben von von Zepharovich [3]). Zum Überfluß stellte ich noch das sauere Ammonsalz dar, indem ich ein Drittel der wässerigen Lösung mit Ammoniak sättigte, die beiden andern Drittel zugab und im Vakuum über Schwefelsäure verdunsten ließ. Es kristallisierten zu Büscheln verwachsene, spitze Nadeln aus F.P. 177°—179° unter lebhafter Gasentwicklung (bei langsamem Erhitzen) 182°—183° (bei raschem Erhitzen). Kachler gibt F.P. 178° an. Auch Kristallform und Löslichkeitsverhältnisse stimmen mit Kachlers Angaben [4]) überein.

Verarbeitung des von Isokampforonsäure befreiten Säuresirups.

Um zu sehen inwiefern sich seine Zusammensetzung geändert hatte, stellte ich nochmals über das Kalksalz das Silbersalz dar.

0,2497 gr Substanz (im Vakuum über Schwefelsäure getrocknet) hinterließen beim Glühen 0,1458 gr Ag.

---

dioxyd anstatt Luft zur Abhaltung der Feuchtigkeit zu benutzen. Als ich nämlich bei einer solchen Bestimmung Kohlendioxyd durch den Apparat leitete, zeigte es sich, daß sich dieses äußerst leicht in Eisessig auflöste, wobei dessen Schmelzpunkt fortwährend sank. Für Benzol war eine ähnliche Erscheinung schon bekannt (Gomberg und Cone, B 37 S. 2037 [1904]), für Eisessig allerdings nach den Angaben von Garelli und Falciola (C. 1904 I S. 872) vorauszusehen.

[1]) B. 7 S. 1728 (1874). — B. 13 S. 488 (1880). — A. 191 S. 149 (1878).

[2]) O. Aschan, B. 28 S. 16 (1895).

[3]) J. 1877 S. 641.

[4]) A. 191 S. 149 (1878).

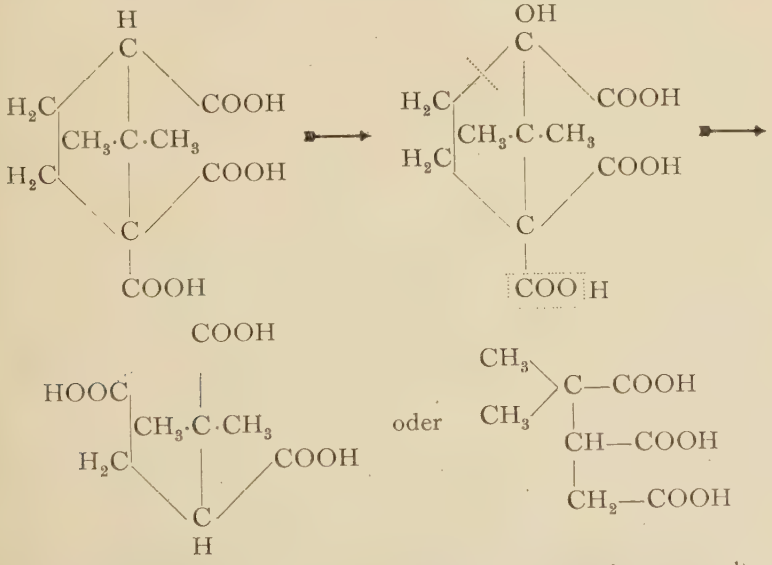
0,3315 gr Substanz gaben 0,2366 gr CO_2,
0,0603 gr H_2O,
0,1939 gr Ag.

Gefunden: 19,46% C 2,03% H 58,49% Ag
58,39% Ag.

Vergleicht man diese Zahlen mit denen auf S. 63, so ersieht man, daß die Wegnahme der Isokampforonsäure auf die Zusammensetzung des Säuresirups und des daraus dargestellten Silbersalzes ohne Einfluß war.

Oxydation des Säuresirups mit Kaliumpermanganat.

Da also auf keine Weise die gesuchte Karboxylapokampfersäure als solche zu fassen war, versuchte ich den Säuresirup nach der Entfernung der Isokampforonsäure weiter zu oxydieren in der Hoffnung eines der Oxydationsprodukte leichter isolieren zu können. Ich ließ mich dabei von folgender Überlegung leiten: War Karboxylapokampfersäure vorhanden, so sollte sie bei der Oxydation mit Permanganat in α, α-Dimethyltrikarballylsäure übergehen:



ähnlich dem Übergang von Kampfersäure in Kampforonsäure[1]).

8 gr Säuresirup wurden in etwas überschüssiger Pottasche gelöst mit 18,4 gr Permanganat (= 5 Atomen Sauerstoff auf ein Molekül

[1]) Semmler: Die ätherischen Öle. Bd. III S. 416.

$C_{10} H_{14} O_6$) in 600 ccm Wasser bei Wasserbadtemperatur oxydiert. Ein kleiner Überschuß von Permanganat wurde mit schwefliger Säure zerstört, dann vom Braunstein abfiltriert, das Filtrat mit Schwefelsäure angesäuert und eingeengt. Durch wiederholtes Ausziehen mit Äther und Essigester konnte ich ca. 4 gr eines fast farblosen Sirups gewinnen. Aus einer Essigester-Chloroformlösung desselben kristallisierten nach mehrtägigem Stehen zu Büscheln verwachsene Blättchen, unlöslich in Benzol und Petroläther, sehr schwer in Chloroform, leicht in Aceton, ziemlich leicht in warmem Essigester, aus dem sie auch schließlich umkristallisiert wurden (dreimal); F. P. 194° unter lebhafter Gasentwicklung. Ausbeute: 0,5 gr.

0,1651 gr Substanz über Schwefelsäure getrocknet gaben
0,3148 gr CO_2,
0,0933 gr H_2O.

0,2223 gr Substanz verbrauchten 29,0 ccm $\frac{1}{10}$ n NaOH.

Berechnet für $C_7 H_{11} (COOH)_3$:
52,14% C 6,14% H 28,98 ccm $\frac{1}{10}$ n NaOH.
Gefunden: 52,00% C 6,32% H 29,00 ccm $\frac{1}{10}$ n NaOH.

Die Oxydation war also in einer ganz anderen Richtung verlaufen als erwartet wurde. Anstatt eines Abbauproduktes der Karboxylapokampfersäure war diese selbst erhalten worden. Es ist dies wohl darauf zurückzuführen, daß durch das Oxydationsmittel lediglich die die Kristallisation erschwerenden Verunreinigungen weggenommen wurden.

Ammonsalze des Säuresirups.

Schließlich gelang es doch noch aus dem Säuresirup ein direktes Derivat der Karboxylapokampfersäure zu isolieren. Ich löste ihn nämlich in absolutem Äther und leitete in diese Lösung getrocknetes Ammoniak ein. Schon die ersten Blasen riefen unter schwacher Erwärmung Bildung eines sehr zähen Niederschlags hervor, der sich nach kurzem Stehen noch etwas verfestigte. In der Absicht eine partielle Fällung und damit eine Trennung zu erzielen, unterbrach ich das Einleiten schon nach wenigen Minuten, goß die Mutterlauge ab, wusch mit absolutem Äther nach und stellte das Ammonsalz über Schwefelsäure ins Vakuum. Nach dem Trocknen stellte es eine hell ockerfarbige, sehr spröde Masse dar, die äußerst hygroskopisch war.

0,1836 gr Substanz gaben 20,0 ccm Stickstoff von 18° bei 713 mm Druck.

0,1903 gr Substanz gaben 0,2863 gr CO_2,
0,1326 gr H_2O.

Berechnet für $C_{10}H_{14}O_6(NH_3)_3$: 42,67% C 8,25% H 14,94% N.
Gefunden: 41,03% C 7,80% H 14,84% N.

In die oben erwähnte, absolut ätherische Mutterlauge leitete ich nun bis zur Sättigung Ammoniak ein. Dabei wurden alle in der Lösung befindlichen Bestandteile quantitativ gefällt. Das neue Ammonsalz zeigte zwar bei der Analyse einen etwas niedrigeren Stickstoffgehalt, war aber im wesentlichen auch das Triammoniumsalz der Karboxylapokampfersäure; denn es lieferte dasselbe, gleich zu besprechende Monoammoniumsalz vom F. P. 213°—214°.

Aus der wässerigen Lösung des analysierten Triammoniumsalzes entwickelte sich beim Evakuieren Ammoniak und nach einiger Zeit schieden sich reichlich Kristalle ab. Auf Ton abgepreßt und aus wenig Wasser umkristallisiert, bildete dieses Produkt farblose zu Büscheln verwachsene spitze Prismen F. P. 213°—214° (bei langsamem Erhitzen) unter lebhaftem Aufschäumen und vorangehender Ammoniakentwicklung. Zur Analyse wurde es bei 105° getrocknet.

0,1805 gr Substanz gaben 10,2 ccm Stickstoff von 18° bei 714 mm Druck.

0,1649 gr Substanz gaben 0,2941 gr CO_2,
0,1131 gr H_2O.

Berechnet für $C_{10}H_{14}O_6(NH_3)$: 48,54% C 6,96% H 5,66% N.
Gefunden: 48,64% C 7,67% H 6,12% N.

Endlich stellte ich noch aus reiner Karboxylapokampfersäure (F. P. 198°—199° unter Zersetzung) nach den Angaben von Marsh und Gardner[1]) das Tri- und das Monoammoniumsalz dar und beobachtete dabei genau die gleichen Erscheinungen wie oben. Das Triammoniumsalz schmilzt jedoch nicht, wie Marsh und Gardner behaupten, bei 198°—199° sondern bei 213°—214° (langsam erhitzt) ebenso wie das reine Monoammoniumsalz (Marsh und Gardner 208°—210°) unter Zersetzung und vorangehender Ammoniakentwicklung. Eine Mischprobe mit dem aus dem Säuresirup gewonnenen Ammonsalz zeigte keine Schmelzpunktsdepression.

Aus diesen Resultaten konnte mit Sicherheit der Schluß gezogen werden, daß die sauren Oxydationsprodukte des Isokampfans zum größten Teil aus Karboxylapokampfersäure bestehen.

[1]) Soc. 69 S. 74 (1896)

Zusammenstellung und Schlussfolgerungen.

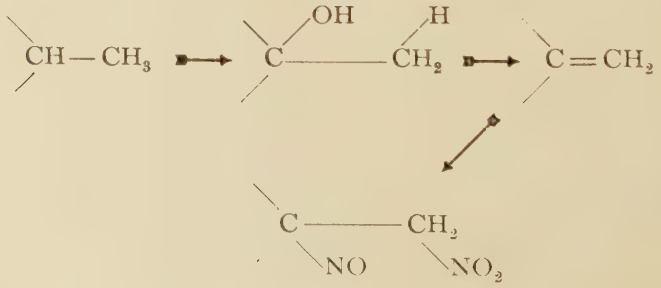
Schon durch das Auftreten von Kampfenilansäure bei der Permanganatoxydation war eigentlich der Beweis geliefert, daß Isokampfan und Kampfen noch das gleiche Kohlenstoffskelett besitzen. Die Oxydation mit Salpetersäure bestätigte dies. Dabei ergab sich die einigermaßen überraschende Tatsache, daß bei der Behandlung von Isokampfan mit konzentrierter Salpetersäure fast Stück für Stück die gleichen Oxydationsprodukte auftreten, wie sie Marsh und Gardner einerseits, Jagelki andererseits bei der Oxydation des Kampfens erhalten hatten. Die Einwirkung der Salpetersäure scheint nach drei verschiedenen Richtungen zu verlaufen. Es entstehen:

1. Neutrale Reaktionsprodukte. Dazu zählen die stickstoffhaltigen: „Kampfennitrosit“ und „Kampfenilnitrit“. Als Endglied dieser Reihe ist wohl das Kampfenilon anzusehen.
2. Saure Produkte einer ohne Umlagerung erfolgenden Oxydation: die Isokampforonsäure.
3. Säuren, die ihre Entstehung einer Umlagerung des Pentoceanringes verdanken: die Karboxylapokampfersäure.

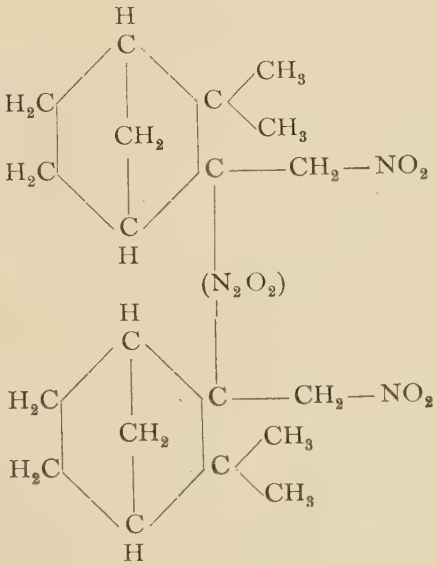
Für Isokampforon- und Karboxylapokampfersäure ist zweifellos die Kampfenylsäure als Zwischenprodukt anzunehmen. Ihr intermediäres Auftreten verrät sich lediglich durch die geringen Mengen Trizyklenkarbonsäure, welche bei der Oxydation durch Dehydratation aus ihr entstehen.

Ad 1.

Die Bildung der stickstoffhaltigen Substitutionsprodukte aus dem Isokampfan konnte man sich etwa so erklären, daß das dem Methyl benachbarte tertiäre Wasserstoffatom in Hydroxyl verwandelt, dann Wasser abgespalten und die Reduktionsprodukte der Salpetersäure an die intermediär gebildete Doppelbindung angelagert werden:



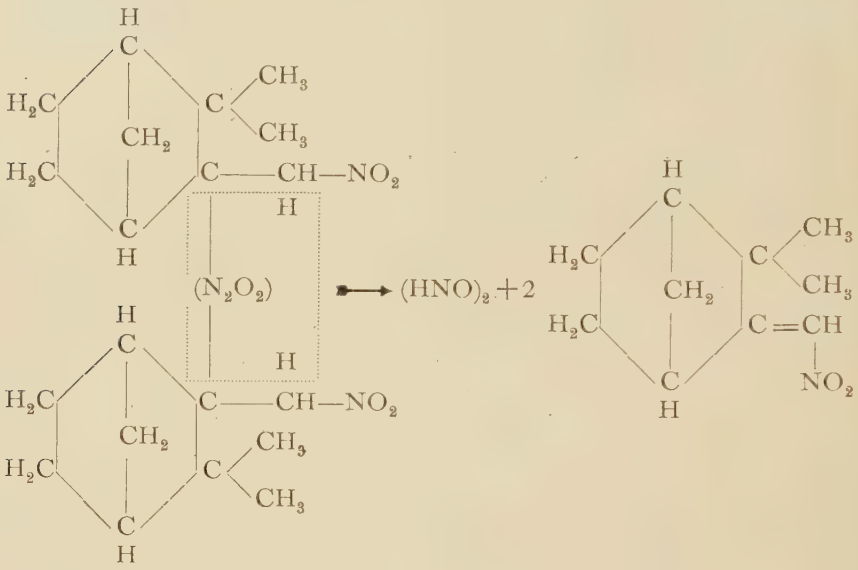
Zu der Bezeichnung „Kampfenilnitrit“ möchte ich bemerken, daß Wallach unter dem Namen „Nitrite“ diejenigen Anlagerungsprodukte von N_2O_3 an ungesättigte fettaromatische Kohlenwasserstoffe zusammenfaßt, welche NO und NO_2 beide mit dem Stickstoff an Kohlenstoff gebunden enthalten, also die gleiche Körperklasse, die Wieland mit dem Namen „Pseudonitrosite“ belegt[1]). Ein echtes Nitrit, Ester der salpetrigen Säure, kann nach den im experimentellen Teil mitgeteilten Versuchen unmöglich vorliegen. Noch am meisten Wahrscheinlichkeit hat die Annahme eines ungesättigten Nitrokörpers für sich. Unter der Voraussetzung, daß die Verbindung $C_{10}H_{16}N_2O_3$ tatsächlich ein Pseudonitrosit ist, also folgende Konstitution besitzt:



— die Existenz eines „Kampfenbenzoylnitrosites“[2]) läßt sich damit nicht in Einklang bringen, man müßte denn annehmen, daß zuvor eine Spaltung in das Nitroxim[3]) eingetreten ist — wäre die Abspaltung von untersalpetriger Säure $(NOH)_2$ unter Bildung des ungesättigten Nitrokörpers leicht zu erklären[4]). Freilich muß in anderen

[1]) A. 328 S. 155 (1903).
[2]) Jagelki B. 32 S. 1502 (1899).
[3]) Wieland A. 329 S. 233 (1903).
[4]) Ebenda S. 235.

Fällen, z. B. beim Anetholpseudonitrosit die Abspaltung von $(HNO)_2$ durch Acetylchlorid, Natriummethylat oder alkoholisches Kali bewirkt[1]) werden, während sie beim Kampfenpseudonitrosit schon beim Erhitzen für sich allein erfolgt[2]):



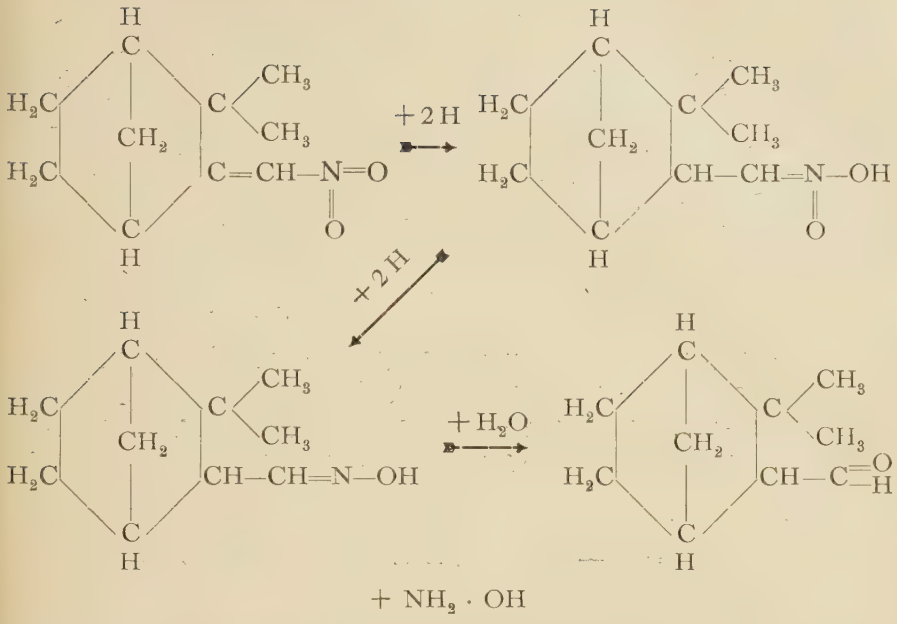
Gegen diese Auffassung spricht zwar das Ausbleiben der Reaktionen auf Doppelbindungen (das Spaltungsprodukt verhält sich vollkommen indifferent gegen Brom in Chloroformlösung und Permanganat in Aceton). Aber diese Tatsache schließt das Vorhandensein einer Doppelbindung noch lange nicht aus[3]). Die Formel einer ungesättigten Nitroverbindung würde nun mit den verschiedenen Spaltungen, welche der Körper bei der Einwirkung von Reduktionsmitteln, von Alkalien in der Hitze und von Oxydationsmitteln erfährt, recht gut in Einklang stehen. Die Behandlung mit Zink und Salzsäure z. B. liefert Ammoniak und Kampfenilanaldehyd:

---

[1]) Wallach A. 332 S. 319 (1904).

[2]) Jagelki l. c.

[3]) Vergl. z. B. die Beständigkeit von α-Phellandrennitrit gegen Brom und Permanganat. Wallach A. 336 S. 16 (1904).

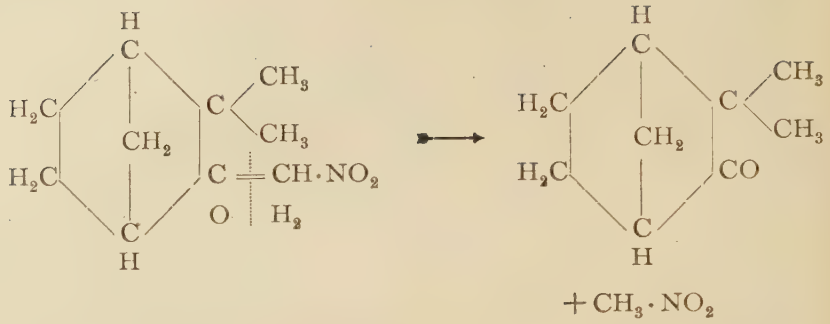


ganz ähnlich der Bildung von Isobutyraldehydoxim bei der Reduktion von Nitroisobutylen mit Zinkstaub und Essigsäure[1]) (die nicht im Überschuß vorhanden sein darf).

Daß diese Oxime unter dem Einfluß von Säure einer hydrolytischen Spaltung unterliegen, ist selbstverständlich. Ebenso ist leicht einzusehen, wie bei der Oxydation des Nitrokampfens mit Kaliumpermanganat Kampfenilon gebildet wird. Weniger übersichtlich aber verläuft die Einwirkung von konzentrierten Alkalilaugen in der Hitze. Als erste Phase der Reaktion hat man sich eine Spaltung an der Stelle der Doppelbindung unter Aufnahme der Bestandteile des Wassers zu denken:

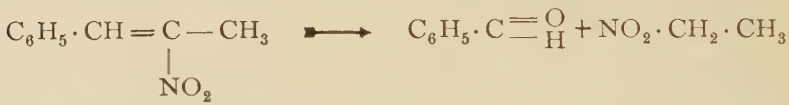
---

[1]) Bouveault und Wahl C. r. 134 S. 1145—47; C. 1902 II S. 21.



Der Zerfall von ungesättigten Nitrokörpern in Keton und Nitroparaffine ist schon wiederholt konstatiert worden. Das oben angeführte Nitroisobutylen liefert schon beim Erhitzen mit Wasser in der Bombe auf 100° Aceton und Nitromethan[1]):

Ebenso wird Phenylnitropropylen durch kurzes Kochen mit 10%iger Natronlauge in Benzaldehyd und Nitroäthan zerlegt[2]).



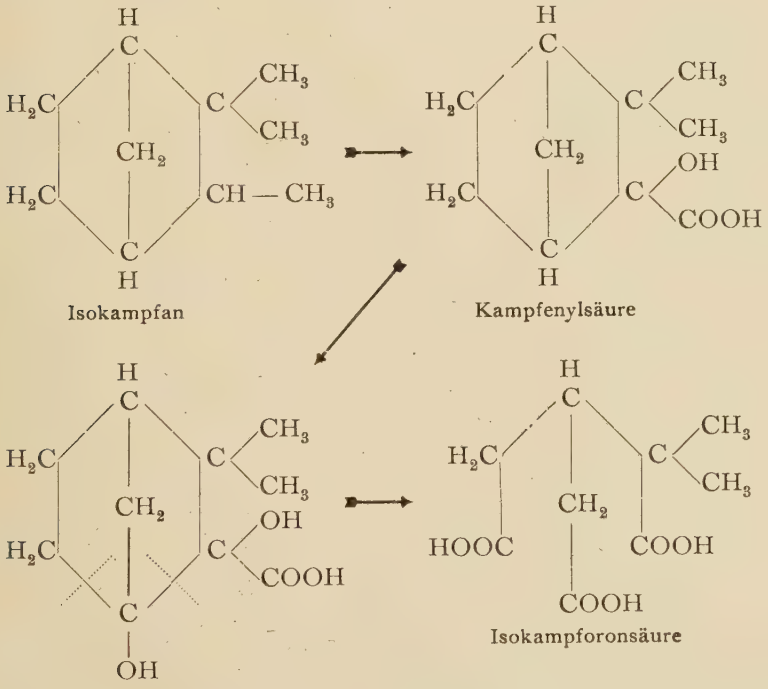
Dagegen ist das Auftreten von Ammoniak und Kohlendioxyd als weiteren Umwandlungsprodukten des Nitromethans noch nicht beobachtet. V. Meyer hat nur gezeigt[3]), daß Nitroäthan beim Erhitzen mit starker wässeriger Kalilauge im Druckrohr Ammoniak bildet. Ich behandelte daher Nitromethan unter den gleichen Bedingungen, die bei der Zersetzung des Nitrokampfens eingehalten wurden (s. S. 57), mit alkoholischem Ätzkali und konnte dabei schon nach kurzem Kochen die Bildung von Ammoniak konstatieren, während sich im Kolben nach mehrstündigem Erhitzen ein fester Niederschlag bildete, der beim Ansäuern Kohlendioxyd entwickelte.

[1]) Haitinger A. 193 S. 374 (1878).
[2]) Priebs A. 225 S. 359 (1884).
[3]) A. 171 S. 28 (1871).

Nach diesen Beobachtungen wäre man also sehr wohl berechtigt, den Zerfall von Nitrokampfen in Kampfenilon, Kohlendioxyd und Ammoniak in obiger Weise zu deuten. Es sei aber ausdrücklich darauf hingewiesen, daß ich mit diesen Ausführungen keinen Konstitutionsbeweis für die beiden stickstoffhaltigen Kampfenderivate beabsichtigte, sondern vielmehr auf die bestehenden Widersprüche hingewiesen haben möchte, die eine eingehende Bearbeitung dieses Gebietes recht wünschenswert erscheinen lassen.

Ad 2.

Das Auftreten von Isokampforonsäure unter den Oxydationsprodukten eines Kohlenwasserstoffes vom Pentoceantypus ist bis jetzt noch nicht beobachtet. Ihre Bildung aus Isokampfan kann man sich folgendermaßen vorstellen:



Da ihre Konstitution durch die Synthese von Perkin jun. [1]) endgültig festgestellt wurde, so ist damit eigentlich auch ein neuer

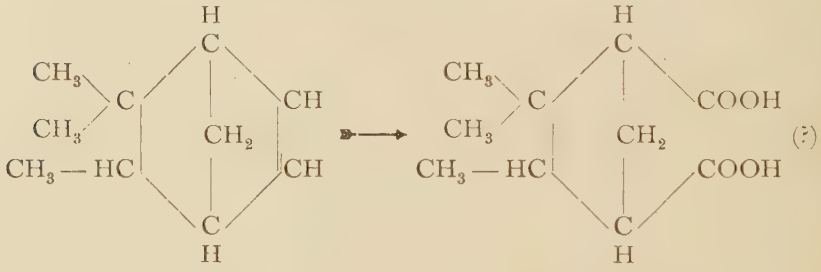
[1]) C. 1901 I S. 221.

Beweis für die Anordnung der Kohlenstoffatome im Isokampfan beziehungsweise Kampfen erbracht.

Ad 3.

Von besonderem Interesse in theoretischer Beziehung ist aber die Entstehung von Karboxylapokampfersäure aus dem Isokampfan.

Moycho und Zienkowski[1]) konnten aus reinem Kampfenglykol keine Kampfenkampfersäure erhalten und zogen daraus den Schluß, daß das „Kampfen aus Isoborneol“ neben dem semizyklischen noch einen ringungesättigten Kohlenwasserstoff enthalten müsse; denn ein Kampfen mit der Doppelbindung in der Seitenkette gestattet nicht „die normale Entstehung einer zweibasischen Säure mit zehn Kohlenstoffatomen vorauszusehen“[2]).



„Isokampfen“ Kampfenkampfersäure

Semmler hat zwar versucht eine Erklärung für die Entstehung dieser Säure aus dem semizyklischen Kampfen zu geben[3]). Dieselbe ist aber nichts weniger als „normal“; denn sie setzt einen Bindungswechsel voraus und führt obendrein zu einer Säure von ganz anderer Konstitution[4]). Moycho und Zienkowski machen ja

---

[1]) A. 340 S. 40 (1905).

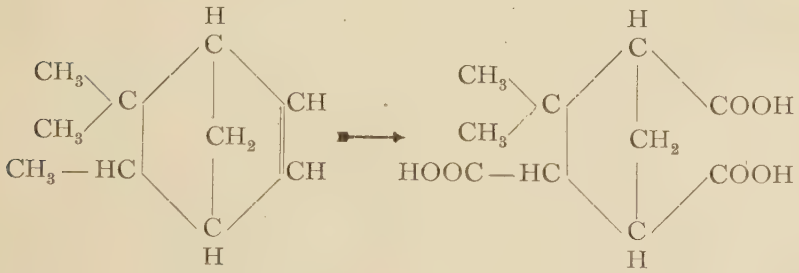
[2]) Ebenda S. 48.

[3]) Semmler: Die ätherischen Öle, Bd. II S. 115.

[4]) Was die Konstitution der Kampfenkampfersäure anlangt, so ist dieselbe trotz ihrer entscheidenden Bedeutung für die Kampfenchemie immer noch so gut wie unbekannt. Am einfachsten dürfte die Formel, die ihr Wagner gab (*Ж* 31 S. 680 [1899]), wohl dadurch zu kontrollieren sein, daß man aus Apokampfersäureanhydrid die Homoapokampfersäure aufbaut nach dem von Haller bei der Kampfersäure angewandten Verfahren; die Homoapokampfersäure müßte nämlich identisch sein mit der Kampfenkampfersäure. Die Bearbeitung dieses Themas möchte ich mir hiemit vorbehalten.

stillschweigend die Annahme, daß eine Oxydation mit Permanganat unter gemäßigten Bedingungen immer ohne Umlagerung verläuft. Nun haben aber Perkin jun. und Wallach gezeigt[1]), daß solche Oxydationen selbst bei 0° nicht immer eindeutig verlaufen. Und Milobendski hat neuerdings behauptet[2]) aus Kampfenglykol Kampfenkampfersäure erhalten zu haben. Auch Semmler hat jüngst die Existenz eines Isokampfens recht unwahrscheinlich gemacht, indem er zeigte[3]), daß bei der Oxydation von Kampfen mit Ozon kein Dialdehyd auftritt, wie ihn ein ringungesättigter Kohlenwasserstoff erwarten ließe. Seine experimentellen Angaben konnten Harries und John Palmén[4]) in den meisten Punkten bestätigen und ferner zeigen, daß das Kampfen dabei Oxydationsprodukte in mindestens 80% Ausbeute liefert, die sich von einem semizyklischen Kohlenwasserstoff ableiten.

Ganz abgesehen von diesen neueren Arbeiten stand aber schon zur Zeit ihrer Aufstellung die Formel des „Isokampfens“ mit den damals bekannten Tatsachen im Widerspruch. Käme ihm wirklich die Konstitution eines im Ring ungesättigten Kohlenwasserstoffes zu, so könnte bei der Oxydation von „Kampfen aus Isoborneol“ nach Marsh und Gardner unmöglich Karboxylapokamfersäure daraus entstehen, sondern nur eine isomere Säure, die aber keine substituierte Malonsäure mehr wäre, sich also ganz anders verhalten müßte als Karboxylapokampfersäure.



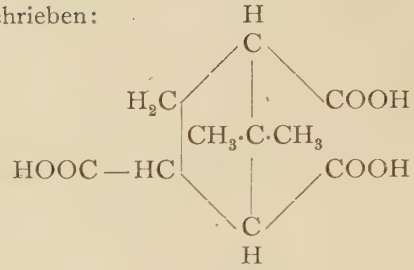
[1]) B. 42 S. 148 (1909); s. auch Bouveault B. 42 S. 1055 (1909) und die dort angegebene Literatur.

[2]) C. 1908 I S. 1180.

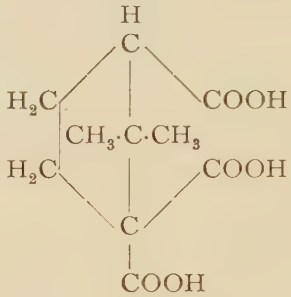
[3]) B. 42 S. 252 (1909).

[4]) B. 43 S. 1432 (1910).

oder anders geschrieben:

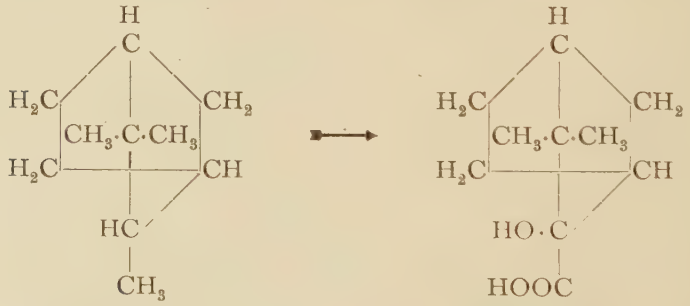


während die Karboxylapokampfersäure folgendermaßen konstituiert ist:



So oft aber obige Oxydation auch ausgeführt wurde[1]), die Bildung einer isomeren Säure, die ungefähr die Hälfte der Reaktionsprodukte ausmachen müßte, konnte nie konstatiert werden.

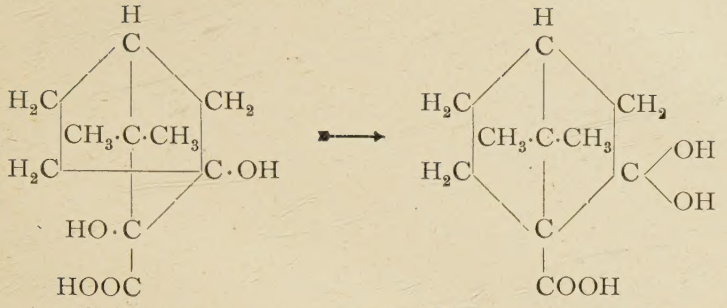
Meine Versuche haben nun gezeigt, daß auch für die Bildung von Karboxylapokampfersäure nicht ein ringungesättigter Kohlenwasserstoff Vorbedingung ist. Ihre Entstehung aus Isokampfan muß vielmehr unter Umlagerung erfolgen[2]):



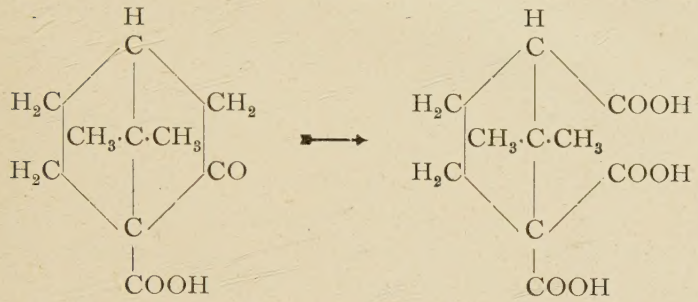
Isokampfan — Kampfenylsäure

[1]) Marsh und Gardner, Soc. 59 S. 648 (1891) und 69 S. 74 (1896); Jagelki, Dissertation, Rostock, Universität 1897; Bredt und Jagelki, Ch. Z. 20 S. 842 (1896); Kiliani, Bazlen und Sanda, Ar. 232 S. 338 (1894); Komppa und Hintikka, B. 41 S. 2747 (1908).

[2]) O. Aschan: Die Konstitution des Kampfers u. s. w., Braunschweig 1903 S. 107. Die Isokampfanformel ist der Übersichtlichkeit halber zusammengeklappt geschrieben.



hyp. Glykolsäure — durch Pinakolinumlagerung



hypoth. β-Ketonsäure

Die Oxydation der als Zwischenprodukt angenommenen β-Ketonsäure[1]) stünde nicht ohne Analogie da. Die Ketopinsäure nämlich, eine der obigen entsprechende γ-Ketonsäure, läßt sich mittels Salpetersäure leicht in Karboxylapokampfersäure überführen[2]). Das Gezwungene, das dieser Erklärungsweise vielleicht noch anhaften mag, verschwindet, wenn man den Vorgang an Hand des Modells verfolgt.

Damit kann aber die Einheitlichkeit des „Kampfens aus Isoborneol" nahezu als bewiesen gelten.

---

[1]) Gilles, Renwick P. Ch. S. Nr. 182; Bredt und May, Ch. Z. 1910 S. 66.

[2]) Vielleicht liegt in der von Milobendski (l. c.) bei der Oxydation von Kampfenglykol mit konzentrierter Salpetersäure erhaltenen Ketonsäure vom F. P. 235° der gesuchte Körper vor.

Lebenslauf.

Ich, Peter Lipp, katholischer Konfession und bayerischer Staatsangehörigkeit, bin am 11. Oktober 1885 als Sohn des jetzigen ordentlichen Professors der Kgl. Technischen Hochschule zu München Dr. Andreas Lipp und seiner nunmehr verstorbenen Gattin Agnes geb. Krueger in München geboren.

Nach vierjährigem Besuch der Volksschule in meiner Vaterstadt trat ich im Herbst 1895 an das Kgl. Maximiliansgymnasium daselbst über, das ich im Sommer 1904 absolvierte. Ich wandte mich dann dem Studium der beschreibenden Naturwissenschaften und der Chemie zu und immatrikulierte mich zu diesem Zwecke an der Kgl. Technischen Hochschule zu München als Studierender der chemischen Abteilung. Nebenbei belegte ich Vorlesungen und Übungen naturwissenschaftlichen Inhalts an der Kgl. Universität München. Im Sommer 1906 unterzog ich mich der Diplomvorprüfung, im Sommer 1908 der Diplomhauptprüfung für Chemiker und erwarb damit den akademischen Grad eines Diplomingenieurs. Im Herbst 1907 bestand ich die staatliche Prüfung für den Unterricht in den beschreibenden Naturwissenschaften und im Herbst 1909 die Prüfung für das Lehramt der Chemie. Vom November 1908 bis zum Mai 1910 war ich mit der Ausarbeitung vorstehender Experimentaluntersuchung beschäftigt.